ISTITUTO CHIMICO-AGRARIO SPERIMENTALE
DI
GORIZIA

SERIE 2ª DEI NUOVI ANNALI
PUBBLICAZIONE N. 8

RENZO CANDUSSIO

CONTRIBUTO ALLE RICERCHE SULLA CONCIMAZIONE MOLIBDICA ALL'ERBA MEDICA

Nota III: Appendice sui metodi adottati per la determinazione dei costituenti inorganici delle piante

ISTITUTO CHIMICO-AGRARIO SPERIMENTALE
DI
GORIZIA

SERIE 2ª DEI NUOVI ANNALI
PUBBLICAZIONE N. 8

RENZO CANDUSSIO

CONTRIBUTO ALLE RICERCHE SULLA CONCIMAZIONE MOLIBDICA ALL'ERBA MEDICA

Nota III: Appendice sui metodi adottati per la determinazione dei costituenti inorganici delle piante

RENZO CANDUSSIO

CONTRIBUTO ALLE RICERCHE SULLA CONCIMAZIONE MOLIBDICA ALL' ERBA MEDICA

NOTA III: APPENDICE SUI METODI ADOTTATI PER LA DETERMINAZIONE DEI COSTITUENTI INORGANICI DELLE PIANTE

In questa «Appendice» vengono descritti i metodi e i procedimenti analitici impiegati nelle ricerche finora eseguite sullo stato nutrizionale dei medicai.

Ad essi verrà fatto riferimento ogni qualvolta verranno eseguite analisi nel corso delle ulteriori ricerche.

Si è ritenuta necessaria questa precisazione dei metodi adottati affinchè i risultati analitici, che sono stati e che saranno riportati nelle relazioni delle indagini tuttora in corso, possano essere correttamente valutati e possano quindi essere eventualmente posti a confronto coi dati reperibili nella letteratura.

Si è cercato di esporre le descrizioni nel modo più sintetico e chiaro possibile ma tuttavia in una disposizione organica pensando che esse possano anche servire di guida a coloro che si dispongono ad effettuare ricerche analitiche sui costituenti inorganici delle piante.

In vista di questo ultimo scopo l'esposizione dei metodi è stata completata da altre notizie utili (testi di consultazione, formule statistiche di uso più comune, tavola di fattori di conversione, ecc.).

La nota è stata così redatta:

— Reagenti di uso generale.
— Testi di consultazione.
— Simboli e formule statistiche di uso più comune.
— Tavola di fattori di conversione.
— Raccolta e preparazione dei campioni.
— Precauzioni generali da usare nelle determinazioni di microelementi.
— Mineralizzazione dei campioni: a) per via secca; b) per via umida.

— Determinazioni:

1) Azoto
2) Boro
3) Calcio
4) Cloro
5) Ferro
6) Fosforo
7) Magnesio
8) Manganese
9) Molibdeno
10) Potassio
11) Rame
12) Silicio
13) Sodio
14) Zinco
15) Zolfo

REAGENTI DI USO GENERALE

Acidi e basi concentrati.

— Acido cloridrico concentrato. HCl. Reagente puro per analisi, densità 1.19.

— Acido solforico concentrato. H_2SO_4. Reagente puro per analisi, densità 1.84.

— Acido acetico glaciale. CH_3COOH. Reagente puro per analisi, densità 1.05.

— Acido nitrico concentrato. HNO_3. Reagente puro per analisi, densità 1.40.

— Acido perclorico concentrato. $HClO_4$. Reagente puro per analisi, densità 1.54.

— Acido fosforico concentrato. H_3PO_4. Reagente puro per analisi, densità 1.70.

— Ammoniaca concentrata. NH_4OH. Reagente puro per analisi, densità 0.91.

Acidi e basi concentrati di uso generale

Reagente	Formula	Concentrazione		Densità approssimata
		Normalità	% in peso	
Acido cloridrico	HCl	11.6	37-38	1.19
Acido solforico	H_2SO_4	35-36	95-97	1.84
Acido acetico	CH_3COOH	17.5	99-100	1.05
Acido nitrico	HNO_3	16	65	1.40
Acido perclorico	$HClO_4$	9-11.6	60-70	1.54-1.67
Acido fosforico	H_3PO_4	45	85	1.70
Ammoniaca	NH_4OH	15	25	0.91

Acidi e basi diluiti.

— Acido cloridrico diluito. Soluz. circa *2N*. cc 165 di HCl conc. diluiti con H_2O al volume di cc 1000.
— Acido solforico diluito. Soluz. circa *2N*. cc 55 di H_2SO_4 conc. diluiti con H_2O al volume di cc 1000.
— Acido acetico diluito. Soluz. circa *2N*. cc. 115 di CH_3COOH conc. diluiti con H_2O al volume di cc 1000.
— Acido nitrico diluito. Soluz. circa *2N*. cc 140 di HNO_3 conc. diluiti con H_2O al volume di cc 1000.
— Ammoniaca diluita. Soluz. circa *2N*. cc 135 di NH_4OH conc. diluiti con H_2O al volume di cc 1000.
— Soda caustica. Soluz. circa *2N*. g 80 di NaOH in cannelli sciolti in H_2O e diluiti con H_2O al volume di cc 1000.

Acidi e basi diluiti di uso generale

Reagente	Formula	Normalità approssimata	Quantità del reagente concentrato portata a cc 1000 con H_2O
Acido cloridrico	HCl	*2N*	cc 165
Acido solforico	H_2SO_4	*2N*	cc 55
Acido acetico	CH_3COOH	*2N*	cc 115
Acido nitrico	HNO_3	*2N*	cc 140
Ammoniaca	NH_4OH	*2N*	cc 135
Soda caustica	NaOH	*2N*	g 80 *)

*) Solido in cannelli o in gocce.

Indicatori.

— Metilarancio. pH critico: 3.7. Il viraggio non è netto. Viraggio da rosso a arancio (pH critico) a giallo smorto. Sciogliere g 0.02 di metilarancio solido (dimetilammino-azo-benzen-solfonato sodico) in cc 100 di H_2O bollente. Raffreddare, filtrare se necessario.
— Fenolftaleina. pH critico: 8.3. Viraggio da incoloro a rosso porpora. Sciogliere g 1 di fenolftaleina in polvere (colorante acido) in cc 100 di alcol etilico a 95°.
— Blu di bromofenolo. pH critico: 4.0. Viraggio da giallo a porpora (pH critico) a violetto. Sciogliere g 0.4 di blu di bromofenolo in polvere (tetrabromo-fenol-solfonftaleina) (colorante acido) triturandolo con cc 10 di NaOH *N/10* in mortaio di

agata. Occorre circa un'ora perchè il reagente si sciolga. Si può accelerare lo scioglimento aggiungendo cc 10 di alcol etilico a 95° (è però preferibile la soluzione in sola H_2O). Portare la soluzione, lavando il mortaio con H_2O, in una capace beuta a collo largo. Diluire a cc 1000 con H_2O. Aggiustare il pH al valore critico (pH 4.0; colorazione porpora) con HCl e con NaOH diluiti, versando l'uno o l'altro a goccia a goccia.

— Misto di verde di bromo cresolo e rosso di metile. Vedasi in «*Azoto*» a pag. 30.

Indicatori *)

Nome comune	Nome chimico	pH critico	Colori del viraggio	Concentrazione della soluzione g %	Solvente
Metilarancio	Dimetil-azo-benzen solfonato sodico	3.7	R-A-G	0.02	acqua
Fenolftaleina	Fenolftaleina	8.3	I-RP	1	alcol 95°
Blu di bromofenolo	Tetrabromo-fenol-solfonftaleina	4.0	G-RP-V	0.4	acqua
Rosso di metile	Acido dimetilammino-azobenzen-o-carbossilico	5.7	R-A-G	0.125	alcol 95°

R = rosso; A = arancione; G = giallo; I = incoloro; RP = rosso porpora; V = violetto.

— Rosso di metile. pH critico: 5.7. Il viraggio non è netto. Viraggio da rosso a arancio (pH critico) a giallo. Sciogliere g 0.125 di rosso di metile solido (acido dimetilammino-azo-benzen-o-carbossilico) in cc 100 di alcol etilico a 95°.

Soluzioni titolate.

— Soluzione *1N* di acido solforico
— Soluzione *1N* di acido cloridrico
— Soluzione *1N* di idrato sodico
— Soluzione *N/5* di acido solforico
— Soluzione *N/5* di idrato sodico
— Soluzione *N/10* di nitrato d'argento
— Soluzione *N/10* di tiocianato (= solfocianuro) d'ammonio.

Le soluzioni *1N* servono a preparare, con opportune diluizioni, altre soluzioni di normalità più bassa che possono occorrere in varie determinazioni.

*) Gli indicatori si trovano in commercio già preparati in soluzione.

Soluzioni titolate di diverse normalità si trovano in commercio già preparate in adatte confezioni. Le soluzioni titolate fornite da Ditte di provata serietà possono normalmente essere usate con piena fiducia. Per le titolazioni acido-base è bene però sempre controllare l'equivalenza della soluzione acida e della soluzione basica determinandone eventualmente il fattore di correzione.

TESTI DI CONSULTAZIONE GENERALE

1) *American Public Health Association:* Standard methods for the examination of water, sewage, and industrial wastes. *Am. Pub. Health Ass., Inc., New York, 1955.*

2) *Association of Official Agricultural Chemists:* Official methods of analysis. *A. O. A. C., Washington, 1950.*

3) *Boltz, D. F. Ed.:* Colorimetric determination of nonmetals. *Interscience Publ., New York, 1958.*

4) *Charlot, G., Bézier, D.:* Analyse quantitative minérale. *Masson et C.ie, Ed., Paris, 1955.*

5) *Humphries, E. C.:* Mineral components and ash analysis. In «*Peach., K., Tracey, M. V.:* Moderne Methoden der Pflanzenanalyse». *I Band, 486-499. Springer Verlag, Berlin, 1956.*

6) *Jackson,* M. L.: Soil chemical analysis. *Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York, 1958.*

7) *Piper, C. S.:* Soil and plant analysis. *The Univ. of Adelaide, Adelaide, 1950.*

8) *Pratolongo, U.:* Analisi chimico-agrarie. *Ed. Hoepli, Milano, 1952.*

9) *Ravenna, C.:* Manuale di analisi chimica agraria e bromatologica. *Ed. N. Zanichelli, Bologna, 1932.*

10) *Sandell, E. B.:* Colorimetric determination of traces of metals. *Interscience Pub., New York, 1950.*

11) *Snell, F. D., Snell, C. T.:* Colorimetric methods of analysis. Vol. II, Inorganic. *D. Van Nostrand Co., 3ª ed., New York, 1954.*

12) *Treadwell, F. P.:* Trattato di chimica analitica. Vol. II. Analisi quantitativa. *Ed. Dott. F. Vallardi, Milano, 1924.*

13) *Villavecchia, V.:* Chimica analitica applicata. Vol. I. *Ed. Hoepli, Milano, 3ª ed., 1948.*

ALCUNI SIMBOLI E FORMULE STATISTICHE DI USO COMUNE

Numero delle determinazioni	N
Gradi di libertà	$N-1$
Valori delle singole determinazioni di una data serie x (variabili x)	$x_1, x_2, \ldots$
Valori delle singole determinazioni di un'altra serie y (variabili y)	$y_1, y_2, \ldots$
Somma dei valori x	$S(x)$
Somma dei valori y	$S(y)$
Somma dei quadrati dei valori x	$S(x)^2$
Somma dei quadrati dei valori y	$S(y)^2$
Quadrato della somma dei valori x	$(Sx)^2$
Quadrato della somma dei valori y	$(Sy)^2$
Somma del prodotto di ogni singolo valore x per ogni singolo valore y	$S(xy)$
Prodotto della somma dei valori x per la somma dei valori y	$S(x) \cdot S(y)$

Media dei valori x (M_x):

$$\frac{S(x)}{N}$$

Termine di correzione:

$$\frac{(Sx)^2}{N}$$

Somma degli scarti quadrati:

$$S(x)^2 \text{ — termine di correzione}$$

Varianza:

$$\frac{\text{scarti quadrati}}{\text{gradi di libertà}}$$

Deviazione standard (σ):

$$\sqrt{\text{varianza}}$$

Errore standard della media ($\pm E_{mx}$):

$$\pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Coefficiente di variabilità (C_v):

$$\frac{\sigma}{M_x} \cdot 100$$

Confronto fra due medie:

$$(M_x - M_y) \pm \sqrt{E^2_{mx} + E^2_{my}}$$

Coefficiente di correlazione fra i valori della serie x e quelli della serie y (r):

$$\frac{N \cdot S(xy) - S(x) \cdot S(y)}{\sqrt{N \cdot S(x)^2 - (Sx)^2} \cdot \sqrt{N \cdot S(y)^2 - (Sy)^2}}$$

Significatività del coefficiente di correlazione (t) *):

$$r\sqrt{\frac{N-2}{1-r^2}}$$

Errore probabile del coefficiente di correlazione (E_r):

$$\frac{0.67449\ (1 - r^2)}{\sqrt{N}}$$

Equazione di regressione per la costruzione della retta di regressione di y su x **):

$$y = a + bx$$

in cui:

$$a = \frac{Sx^2Sy - SxSxy}{Sx^2N - (Sx)^2}$$

$$b = \frac{Sy - a\ N}{Sx}$$

Nello stesso modo si calcola la retta di regressione di x su y:

$$x = a' + b'y$$

*) Confronto del *t* calcolato col *t* di Fisher a N-2 gradi di libertà (vedere apposite Tavole).

**) *b* è il coefficiente di regressione di y su x.

FATTORI DI CONVERSIONE

Elemento	per convertire un dato da		a		moltiplicare per il fattore
B	B	ppm	B_2O_3	ppm	3.2181
	B	ppm	B	μe/100 g	27.7269
	B	ppm	BO_3	μe/100 g	5.1003
	B	ppm	H_2BO_3	μe/100 g	1.6437
	B	μe/100 g	B	ppm	0.036066
	BO_3	μe/100 g	B	ppm	0.196066
	H_2BO_3	μe/100 g	B	ppm	0.608360
	B_2O_3	ppm	B	ppm	0.3107
Ca	Ca	%	CaO	%	1.3992
	Ca	%	Ca	me/100 g	49.9000
	Ca	me/100 g	Ca	%	0.020040
	CaO	%	Ca	%	0.7147
Cl	Cl	%	Cl	me/100 g	28.2032
	Cl	me/100 g	Cl	%	0.035457
Cu	Cu	ppm	CuO	ppm	1.2516
	Cu	ppm	Cu	μe/100 g	3.1461
	Cu	μe/100 g	Cu	ppm	0.317850
	CuO	ppm	Cu	ppm	0.7989

Elemento	per convertire un dato da		a		moltiplicare per il fattore
N	N	%	N	me/100 g	214.1648
	N	%	NO_3	me/100 g	16.1269
	NO_3	me/100 g	N	%	0.062008
	N	me/100 g	N	%	0.004669
Na	Na	%	Na_2O	%	1.3478
	Na	%	Na	me/100 g	43.4839
	Na	me/100 g	Na	%	0.022997
	Na_2O	%	Na	%	0.7419
P	P	%	P_2O_5	%	2.2911
	P	%	P	me/100 g	161.3944
	P	%	PO_4	me/100 g	31.5856
	P	%	H_2PO_4	me/100 g	10.3114
	P	me/100 g	P	%	0.006196
	PO_4	me/100 g	P	%	0.031660
	H_2PO_4	me/100 g	P	%	0.096980
	P_2O_5	%	P	%	0.4364

Fe	Fe	ppm	Fe_2O_3	ppm	1.4298
	Fe	ppm	Fe	μe/100 g	5.3725
	Fe	μe/100 g	Fe	ppm	0.186133
	Fe_2O_3	ppm	Fe	ppm	0.6994
K	K	%	K_2O	%	1.2046
	K	%	K	me/100	25.5780
	K	me/100	K	%	0.039096
	K_2O	%	K	%	0.8301
Mg	Mg	%	MgO	%	1.6579
	Mg	%	Mg	me/100 g	82.2370
	Mg	me/100 g	Mg	%	0.012160
	MgO	%	Mg	%	0.6032
Mn	Mn	ppm	MnO	ppm	1.2912
	Mn	ppm	Mn	μe/100 g	3.6410
	Mn	μe/100 g	Mn	ppm	0.274650
	MnO	ppm	Mn	ppm	0.7744
Mo	Mo	ppm	MoO_3	ppm	1.5002
	Mo	ppm	MoO_4	μe/100 g	1.2504
	MoO_4	μe/100 g	Mo	ppm	0.799750
	MoO_3	ppm	Mo	ppm	0.6665

S	S	%	SO_3	%	2.4972
	S	%	S	me/100 g	62.3830
	S	%	SO_4	me/100 g	20.8203
	S	me/100 g	S	%	0.016030
	SO_4	me/100 g	S	%	0.048030
	SO_3	%	S	%	0.4004
Si	Si	%	SiO_2	%	2.1404
	Si	%	Si	me/100 g	142.5516
	Si	%	SiO_3	me/100 g	26.2950
	Si	me/100 g	Si	%	0.007015
	SiO_3	me/100 g	Si	%	0.038030
	SiO_2	%	Si	%	0.4672
Zn	Zn	ppm	ZnO	ppm	1.2447
	Zn	ppm	Zn	μe/100 g	3.0590
	Zn	μe/100 g	Zn	ppm	0.326900
	ZnO	ppm	Zn	ppm	0.8034

Ai gruppi ionici sono state assegnate le valenze seguenti: B^{3-}; BO_3^{3-}; $H_2BO_3^{1-}$; Ca^{2+}; Cl^{1-}; Cu^{2+}; Fe^{3+}; K^{1+}; Mg^{2-}; Mn^{2+}; MoO_4^{2-}; N^{3-}; NO_3^{1-}, Na^{1+}; P^{5-}; PO_4^{3-}; $H_2PO_4^{1-}$; S^{2-}; SO_4^{2-}; Si^{4-}; SiO_3^{2+}; Zn^{2+}.

A parte le considerazioni di ordine botanico (parte della pianta da campionare, epoca della raccolta e stadio di sviluppo delle piante, ecc. ecc.) (Vedasi: Goodall e Gregory, 1947) e di ordine statistico (quantità dei campioni, modalità ottime per ottenere un campione medio rappresentativo, ecc. ecc.) (Vedasi: Boeuf, 1948) si vuol qui richiamare l'attenzione su alcune precauzioni, di carattere puramente chimico-analitico, che devono sempre essere messe in atto per evitare, o quanto meno ridurre, inquinamenti o perdite durante la raccolta e la preparazione dei campioni da sottoporre poi all'analisi chimica.

La prima e più importante fonte di inquinamento è costituita dal terreno. Ogni possibile cura deve essere adottata per ridurre al minimo tale inquinamento. Dare delle norme in proposito non è possibile dato che esse possono variare da caso a caso in relazione a molti fattori: piante da raccogliere (da piante di alta taglia a piante striscianti); parti di piante da campionare (da parti basali vicine a terra a parti apicali); tipi di terreno (dai sabbiosi incoerenti agli argillosi compatti; da quelli ricchi di ferro a quelli ricchi di calcio); condizioni meteoriche (campionamento preceduto da un periodo di piogge violente o da un periodo asciutto e ventoso, ecc.); ubicazione e destinazione della piantagione (pascoli soggetti a calpestio, terreni in declivio), ecc. ecc.

Una perfetta «igiene chimica» raramente può essere attuata nella raccolta. D'altra parte l'entità dell'inquinamento assume una importanza diversa in dipendenza della ricerca analitica che dovrà essere effettuata. Si osservino in proposito i dati riportati nel prospetto che segue.

Contenuti totali schematici nella sostanza secca di piante e di terreni (da Mitchell, 1954).

	P	Ca	Mo	Cu	Co	Fe	Ti
Terreno . . . . ppm	2000	20000	1	30	20	50000	10000
Pianta . . . . . ppm	4000	20000	1	10	0.1	100	1
Rapporto terreno/pianta	0.5	1	1	3	200	500	1000

È evidente che un inquinamento di terra può causare errori molto elevati nel caso, per esempio, del titanio, mentre lo stesso

inquinamento nel caso, per esempio, del fosforo praticamente può non alterare il risultato analitico.

Per determinate ricerche analitiche e per certe condizioni di campionamento può essere necessario ricorrere a una «pulitura» dei campioni raccolti. Molti ricercatori consigliano il lavaggio o con acqua distillata o con soluzioni acide o con soluzioni alcaline o con alcol o con soluzioni di varie sostanze detergenti; altri invece preferiscono la pulitura a secco meccanica con leggieri pennelli o con pezzuoline. Ciascuno dei metodi consigliati presenta dei pro e dei contro. Potrà essere adottato l'uno o l'altro di essi a seconda delle determinazioni da eseguire e di altre condizioni.

Rassegne critiche su questo argomento possono essere trovate in: Mason (1953); Smith, Reuther e Specht (1950); Mitchell (1954); Goodall e Gregory (1947).

Dopo la raccolta i campioni freschi dovrebbero venir seccati al più presto possibile a temperatura non elevata (60°-80°), in stufe con circolazione forzata dell'aria. In tal modo vengono ridotte le trasformazioni chimiche e biologiche dovute alla respirazione e alle attività enzimatiche dei tessuti freschi; si evitano le perdite anche degli elementi più volatili; l'acqua vien eliminata dalla stufa a mano a mano che vaporizza dai tessuti.

Perchè non si verifichino inquinamenti con certi metalli (rame, zinco, ecc.) sarebbe bene usare stufe con pareti interne di alluminio (questo elemento raramente, e soltanto per particolari ricerche, viene determinato nelle piante) o anche di acciaio inossidabile. I cestelli saranno foderati con carta pulitissima.

La polverizzazione può essere fatta con molino a dischi di acciaio quando si devono determinare gli elementi maggiori e, fra i microelementi, il boro. Per gli altri microelementi vengono polverizzati a mano piccoli campioni (fare attenzione che i campioni siano rappresentativi dei campioni più grossi) in mortaio di agata. I campioni vengono uniformati e omogeneizzati con setacci di plastica o di filo di seta (non di metallo) a fori di mm 0.5-1.

Il problema degli inquinamenti durante la polverizzazione è trattato a fondo da Hood, Parks e Hurwitz (1944).

La sostanza polverizzata va perfettamente essiccata tenendola in stufa a 80°C per almeno 16-18 ore. Va quindi mantenuta in luogo asciutto fuori della luce, in vasi perfettamente asciutti a bocca larga e con tappo di vetro smerigliato. In tal modo si evita

la determinazione dell'umidità residua dei campioni e le conseguenti correzioni dei dati analitici.

Materiali.

— Stufa elettrica termostatica a circolazione forzata d'aria, di grande capacità, con pareti interne di alluminio o di acciaio inossidabile; con relativi cestelli.
— Molino a dischi di acciaio intercambiabili.
— Mortaio e pestello di agata.
— Pennello a peli morbidi.
— Vasi di vetro a bocca larga con tappi a smeriglio.

Bibliografia.

— GOODALL, D. W., GREGORY, F. G.: Chemical composition of plants as an index of their nutritional status. *Imp. Bur. Hort. Plant. Crops. Tech. Com. 17, East Malling*, 1947.
— BOEUF, F.: Objectifs de la recherche agronomique. Méthodes d'expérimentation. *Libr. Baillière Ed., Paris*, 1948.
— MITCHELL, R. L.: In «*Analyse des plantes et problèmes des engrais minéraux. VIII Congrès Int. de Botanique, I.R.H.O., Paris*, 1954, 48-68.
— MASON, A. C., *Rep. East Malling Res. Sta.*, 1952, 104.
— SMITH, P. F., REUTHER, W., SPECHT, A. W.,*Plant Physiol.* 25, 496, 1950.
— HOOD, S. L., PARKS, R. Q., HURWITZ, C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 16, 202, 1944.

PRECAUZIONI GENERALI DA USARE NELLE DETERMINAZIONI DEI MICROELEMENTI

Gli inquinamenti, che possono verificarsi durante le operazioni analitiche, possono essere di entità tale da alterare significativamente i risultati analitici delle determinazioni dei microelementi date le piccolissime concentrazioni di questi nei tessuti vegetali.

L'adozione di vari accorgimenti si rende pertanto assolutamente indispensabile. Gli inquinamenti possono comunemente trovare origine: nelle vetrerie, nei vari utensili di laboratorio, nei reagenti.

Vetrerie. Per evitare il più possibile inquinamenti sarebbe buona norma di usare per ogni reattivo sempre una stessa pipetta appositamente riservata per quel reattivo. Dopo le determinazioni le pipette andrebbero tenute su sgocciolatoio, opportunamente segnate per non essere confuse, coperte con politene per proteggerle dal pulviscolo. Sarebbero così sempre pronte per l'uso senza la necessità di lavarle a fondo.

Sarebbe bene che anche tutta la vetreria, occorrente per la determinazione di un dato elemento minerale, fosse tenuta da parte a disposizione soltanto di quell'elemento.

Il vetro Pyrex (borosilicato) può cedere quantità abbastanza rilevanti di boro e anche tracce sensibili di piombo e arsenico: deve essere perciò assolutamente evitato nelle microdeterminazioni di tali elementi.

La vetreria di vetro comune può cedere sodio: non dovrà pertanto essere usata nella fotometria di fiamma del sodio e del potassio.

La vernice della porcellana dà inquinamenti di piombo e di altri metalli pesanti.

Le superfici dei crogioli di platino possono essere inquinate di ferro; così pure le vetrerie comunemente usate nei laboratori. Nella microdeterminazione del ferro, e di altri metalli pesanti i recipienti occorrenti dovranno essere accuratamente lavati con HCl diluito bollente. Per molti usi sarebbe preferibile impiegare materiali di quarzo fuso.

Utensili vari. Per quanto possibile dovrà essere evitato l'uso di materiali di ferro e di leghe metalliche varie: fare attenzione ai becchi di gas, ai triangolini di sostegno, alle pinze, ai bagnimaria di rame, ecc.

Dalle pareti della muffola possono staccarsi dei piccoli pezzetti del materiale refrattario.

I tubi di gomma possono inquinare con zinco e con altri elementi.

Si tenga presente che le superfici dei materiali di platino (crogioli, capsule, spatole, ecc.) possono trattenere per adsorbimento vari metalli pesanti.

Le carte da filtro, anche le più pure, contengono metalli in quantità piccolissime ma non sempre trascurabili. Il rame e il piombo possono essere adsorbiti dalla carta da filtro. Si cercherà perciò di ridurre le operazioni di filtrazione su carta sostituendole dove possibile o con la centrifugazione o con la filtrazione su lana di amianto.

Reagenti. L'acqua usata comunemente in laboratorio viene per lo più distillata in recipienti di rame o di zinco e contiene quantità rilevanti di questi o di altri elementi. Non può essere usata nelle micro determinazioni dei metalli pesanti. Può essere adatta per il boro e il manganese. In tutti gli altri casi l'H_2O distillata va ridistillata su vetro e raccolta in recipienti di politene. L'H_2O

può essere ulteriormente purificata per passaggio in colonne su letto di resina scambiatrice anionica e cationica.

Gli acidi possono essere purificati dai metalli pesanti per ridistillazione in distillatori costruiti completamente in vetro. Normalmente però gli acidi posti in commercio con l'analisi di garanzia sono sufficientemente puri.

In tutte le determinazioni fotometriche devono essere eseguite sempre le prove in bianco contenenti gli stessi reattivi e sottoposte alle stesse operazioni usate per la preparazione delle soluzioni in esame. La prova in bianco dovrà essere rifatta ogni qualvolta venga cambiata la partita di qualche reattivo. Le letture fotometriche delle determinazioni vanno opportunamente corrette dei valori fotometrici delle prove in bianco. Oppure si ottiene automaticamente la compensazione fotometrica usando la soluzione in bianco per l'inizio (lettura dell'assorbimento) o il fondo (lettura della trasparenza) della scala fotometrica.

MINERALIZZAZIONE DEL CAMPIONE

Per la determinazione dei costituenti inorganici delle piante è necessario innanzi tutto distruggere la sostanza organica. Questa operazione, che deve essere eseguita nel modo più completo possibile e senza avere inquinamenti o perdite di sostanze minerali, può essere effettuata con diversi metodi.

Per rassegne critiche dei metodi possono essere consultati, fra gli autori più recenti: Bertrand (1948); Piper (1950); Middleton e Stuckey (1953).

Per la determinazione dei singoli elementi sono stati da noi adottati i seguenti procedimenti di mineralizzazione:

— Azoto: per via umida con miscela fosfo-solforica
— Boro: per via secca con o senza aggiunta di idrato di calcio
— Calcio: per via umida con miscela nitro-perclorica
— Cloro: per via secca con aggiunta di ossido di calcio
— Ferro: per via secca senza alcuna aggiunta
— Fosforo: per via umida con miscela nitro-perclorica
— Magnesio: per via umida con miscela nitro-perclorica
— Manganese: per via umida con miscela solfo-nitro-perclorica
— Molibdeno: per via umida con miscela nitro-perclorica
— Potassio: per via umida con miscela nitro-perclorica

— Rame: per via secca senza alcuna aggiunta
— Silicio per via umida con miscela nitro-perclorica *)
— Sodio: per via umida con miscela nitro-perclorica
— Zolfo: per via umida con miscela nitro-perclorica **)
— Zinco: per via umida con miscela solfo-nitro-perclorica.

La mineralizzazione per via secca (incenerimento) viene di norma eseguita singolarmente per ogni elemento da determinare su quantità di sostanza secca di:

g 0.5 — 1.0 per il boro
g 4.0 — 5.0 per il cloro
g 2.0 — 3.0 per il ferro
g 3.0 — 5.0 per il rame

La mineralizzazione per via umida viene eseguita o singolarmente per ogni elemento su quantità di sostanza secca di:

g 1.0 — 1.50 per il calcio e il magnesio
g 0.20 — 0.50 per il potassio e il sodio
g 0.50 — 1.0 per il fosforo
g 4.0 — 5.0 per il manganese
g 2.0 — 3.0 per il molibdeno
g 4.0 — 5.0 per il silicio *)
g 0.5 — 1.0 per lo zolfo **)

oppure per gruppi di elementi su quantità di sostanza secca intorno a:

g 4.0 — 5.0 per Ca, Mg, K, Na, P, Si *), S **)
g 2.5 — 3.5 per Ca,Mg, K, P

Bibliografia.

— BERTRAND, G., *Analyt. Chim. Acta*, 2, 770, 1948.
— MIDDLETON, G., STUCKEY, R. E., *Analyst*, 78, 532, 1953.
— PIPER, C. S.,: Soil and plant analysis. *Univ. of Adelaide, Adelaide*, 1950.
— KAHANE, E.: L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques et ses applications à la chimie analytique. II: Applications. *Hermann et C.ie, Ed., Paris*, 1934.

---

*) Per determinazioni più esatte della SiO_2 la mineralizzazione per via umida con miscela nitro-perclorica va eseguita a parte con una tecnica diversa; eseguendola, come di norma, in Kjeldahl si hanno perdite dovute a piccoli cristallini di SiO_2 che rimangono attaccati alle pareti del pallone (Vedasi: Kahane op. cit., pag. 78).

**) Durante l'attacco nitro-perclorico si verificano sempre perdite gassose di composti ridotti di zolfo. Le perdite sono più o meno sensibili a seconda delle sostanze vegetali sottoposte ad analisi. Per determinazioni più esatte si dovrà ricorrere o alla mineralizzazione per via umida con miscela nitro-perclorica secondo il procedimento di Kahane (tubi di assorbimento di Kahane con acido iodico) (Vedasi: Kahane op. cit., pg. 55-63) oppure ai classici metodi della ossidazione alla bomba (Vedasi in: «*Testi di consultazione*»).

MINERALIZZAZIONE PER VIA SECCA

Il procedimento della mineralizzazione per via secca è molto lungo e laborioso; occorre molta esperienza per ottenere una buona cenere; facilmente possono verificarsi perdite di elementi per volatilizzazione *) o per inclusione nel residuo siliceo; per i controlli e la sorveglianza tiene impegnati durante un periodo di tempo abbastanza lungo; non è adatto per la preparazione contemporanea di diversi elementi.

L'incenerimento deve essere effettuato alla temperatura più bassa possibile: impiega quindi molto tempo a completarsi.

Le temperature alte (in genere oltre i 450-500°C) possono provocare:

a) volatilizzazione di certi elementi (P, K, S, Cl, B, ...);
b) formazione di silicati complessi difficilmente solubili in HCl;
c) fusione di certi sali delle ceneri: questi sali fusi impediscono meccanicamente l'incenerimento delle sostanze carboniose ancora presenti e ostacolano l'arieggiamento della massa interna rallentando l'ulteriore ossidazione.
d) deflagrazione con conseguenti possibili perdite meccaniche di sostanza.

Durante l'incenerimento la massa dovrebbe essere lasciata indisturbata affinchè la sua struttura porosa assicuri l'accesso d'aria nell'interno della massa in combustione. Le ceneri alcaline intaccano le capsule di porcellana solubilizzando della silice e alterando così, sensibilmente, il dato analitico della silice.

Materiali.

— Capsule di porcellana a fondo piatto per incenerimenti ∅ cm 6-8
— Capsule di platino
— Spatola o filo di platino
— Pinze con punte di platino per crogioli
— Becchi a gas con sostegni ecc.; oppure, meglio, piastre riscaldanti elettriche

---

*) Per evitare perdite per volatilizzazione del *fosforo* viene aggiunto alla sostanza organica acetato di magnesio (cc 3-5 di una soluzione al 40% per ogni grammo di sostanza).

La volatilizzazione del *potassio* può essere evitata mantenendo la temperatura molto bassa (a 400°-450°C).

Per il *cloro* e per il *boro* (Vedi nel testo, più avanti) basta aggiungere CaO in polvere (in ragione di g 0.3 per ogni grammo di sostanza), oppure NaOH in soluzione al 10%, oppure Na_2CO_3, oppure soluzione satura di $Ca(OH)_2$.

— Triangolini di filo metallico rivestito di quarzo fuso
— Essiccatore di Scheibler con sostegni per capsule
— Fornetto elettrico termostatico a muffola con pirometro di controllo
— Bilancia analitica.

INCENERIMENTO SENZA ALCUNA AGGIUNTA *)

Procedimento. - Pesare g 2.0 di sostanza secca finemente macinata e porli in una capsula di porcellana a fondo piatto ∅ cm 6-7 allargandoli su tutto il fondo.

Mettere la capsula sotto cappa su piastra elettrica riscaldante tenuta a bassa temperatura (o su fiamma a gas molto bassa), interponendo un triangolino di silice fusa.

Lasciar carbonizzare lentamente senza mai toccare la massa. Trasferire quindi la capsula nel fornetto elettrico a muffola mantenendola a una temperatura di circa 300°C (interporre un triangolino di silice fra il fondo della muffola e la capsula per impedire un surriscaldamento della sostanza) fino a quando non si vedono più brillare pezzetti di carbone che brucia. Alzare gradatamente la temperatura fino a 400-500°C e lasciare incenerire per 6-8 ore.

Sorvegliare la muffola. Se nell'interno vi sono più capsule cambiarle di posto fra loro di tanto in tanto.

Raffreddare in essiccatore.

Riprendere le ceneri con HCl puro diluito caldo. Procedere com'è indicato in «*Ferro*» a pag. 39.

INCENERIMENTO CON AGGIUNTA DI IDRATO DI CALCIO **)

Reagenti.

— Soluzione satura di idrato di calcio: trattare g 100 di CaO con H_2O fino al volume di cc 1000. Lasciare in riposo. Decantare la soluzione limpida soprastante che è costituita da una soluzione satura di calce e contiene circa g 1.65 di $Ca(OH)_2$.
— Soluzione di acido solforico puro circa 0.36 N (cc 1 di H_2SO_4 conc. in cc 100 di H_2O).

---

*) Quantità e procedimento usati per la determinazione del ferro (Vedere a pag. 39).
**) Quantità e procedimento usati per la determinazione del boro (Vedere a pag. 32).

Procedimento. - Pesare g 0.50 di sostanza secca macinata e porli in una capsula di platino. Aggiungere qualche cc della soluzione di idrato di calcio in modo da inumidire tutta la sostanza. Seccare su bagnomaria. Incenerire molto lentamente a bassa temperatura direttamente su fiamma a gas o anche in muffola a 400-450°C. Raffreddare. Riprendere le ceneri con cc 10.0 di H_2SO_4 puro 0.36 N. Triturare il residuo con una bacchetta di vetro. Filtrare su piccolissimo imbuto con carta Schleicher e Schüll 589/1 Fascia nera o altra corrispondente. Raccogliere il filtrato in recipiente di vetro *non* borosilicato.

Secondo Berger e Truog (1944) l'aggiunta di una base è necessaria solamente nell'analisi di semi e specialmente di semi oleosi.

Bibliografia.

— BERGER, K. C., TRUOG, E. - *Soil Sci.*, 57, 25, 1944

INCENERIMENTO CON AGGIUNTA DI OSSIDO DI CALCIO *)

Reagenti.

— Ossido di calcio. CaO. Reagente puro in polvere sottile.

Procedimento. - Pesare g 5.0 di sostanza secca macinata e porli in capsula di porcellana a fondo piatto ∅ cm 7-8. Aggiungere circa g 1.5 di CaO in polvere. Mescolare bene le due polveri. Aggiungere H_2O tanta da poter ottenere una poltiglia. Seccare su bagnomaria. Procedere come descritto in «*Incenerimento senza alcuna aggiunta*».

Le ceneri vengono riprese con H_2O bollente. Procedere com'è descritto in «*Cloro*» a pag. 37.

MINERALIZZAZIONE PER VIA UMIDA

Il metodo di mineralizzazione per via umida è da preferire a quello per via secca ogni qualvolta è possibile effettuarlo.

Una rassegna critica sui metodi di mineralizzazione per via umida può essere trovata in Piper (1950) e in altri Autori citati precedentemente.

---

*) Quantità e procedimento usati per la determinazione del cloro (Vedere a pag. 37).

L'ossidazione viene effettuata in soluzione in mezzo acido e perciò la temperatura non potrà mai superare di molto il punto di ebollizione delle miscele acide usate. Si presta pertanto non solamente per gli elementi «fissi».

Disidratando la silice con acido perclorico non si verificano inclusioni di elementi e pertanto non si verificano perdite per tal motivo. Normalmente perciò non occorrono altre operazioni per il recupero di tali elementi. Non si formano complessi silicati insolubili (specialmente con microelementi) di modo che il metodo è molto adatto anche per microelementi. Alla fine della mineralizzazione tutte le basi si trovano già in soluzione nell'eccesso degli acidi.

MINERALIZZAZIONE PER VIA UMIDA CON MISCELA NITRO-PERCLORICA SECONDO KAHANE (1934)

La mineralizzazione per via umida con miscela nitro-perclorica, o anche solfo-nitro-perclorica, è molto più veloce dell'incenerimento, non presenta alcuna laboriosità o difficoltà di manipolazioni, si presta al dosaggio di moltissimi elementi, non lascia mai sensibili residui carboniosi, non dà luogo a perdite per volatilizzazione di elementi (solo per lo zolfo, per il quale occorrono speciali accorgimenti). Usando acidi purificati gli inquinamenti debbono considerarsi di trascurabile entità anche per il caso dei microelementi.

Pur presentando tanti vantaggi l'acido perclorico annovera però un grande difetto: quello di essere esplosivo in certe condizioni. Se però vengono messi in atto appropriati accorgimenti e le dovute precauzioni il suo maneggio può essere fatto con tutta tranquillità.

Si sappia che:

1) L'acido perclorico anidro è un ossidante di grande reattività: a contatto con sostanza organica può esplodere spontaneamente.

2) Le soluzioni acquose sono invece molto stabili e, a freddo, non esplicano proprietà ossidanti. In questa condizione è l'$HClO_4$ concentrato commerciale che ha un titolo di 66-70%.

3) L'acido perclorico puro è un agente disidratante di una violenza estrema.

4) Il perclorato d'ammonio ad alta temperatura deflagra.

Nell'impiego dell'acido perclorico Kahane (op. cit., I: pag. 43) raccomanda che siano applicati i tre principi seguenti:

1) *Attacco preliminare o predigestione.* L'acido perclorico deve svolgere la sua azione dopo che le sostanze più ossidabili siano

già state intaccate da un reagente che agisce più progressivamente. L'acido nitrico è il reagente più adatto a ciò: esso deve essere usato in eccesso, in modo che l'acido perclorico non abbia che da ossidare quelle sostanze che l'acido nitrico non è riuscito ad ossidare.

2) *L'acido perclorico deve agire solamente su sostanze già disgregate.* L'acido nitrico non svolge solo un attacco parzialmente ossidante della sostanza organica ma svolge anche un'azione disgregante e solubilizzante.

3) *Diluizione in un veicolo inerte.* La sostanza organica e l'acido perclorico, nelle dovute proporzioni ponderali e riscaldati, reagiscono provocando un'esplosione se non sono diluite in un liquido che non partecipa alla reazione. Nell'attacco solfo-nitro-perclorico è l'acido solforico che svolge tale funzione; nell'attacco nitro-perclorico è lo stesso acido perclorico presente in eccesso.

Si tenga ancora presente che l'esplosione non capita mai in modo imprevisto. Al momento in cui l'acido nitrico ha finito completamente la sua azione e non è più presente nel miscuglio (cessazione di fumi bruni) entra allora in reazione l'acido perclorico. La reazione si fa attiva e sempre più vivace. In questo momento la reazione può essere interrotta perfettamente per semplice raffreddamento (possono bastare anche poche gocce di H_2O versate nel miscuglio; spesso può bastare anche l'abbassamento della fiamma). Questo è il primo punto delicato che deve essere ben sorvegliato. Normalmente, se è stata fatta la predigestione con un eccesso di acido nitrico, non vi è alcun bisogno di intervenire. La reazione vivace dura per un tempo molto breve e si calma immediatamente.

Il secondo punto delicato è rappresentato dall'ultima fase: in essa bisogna evitare il surriscaldamento regolando la fiamma e accertandosi che siano sempre presenti almeno cc 3-4 di acido nel pallone. Quando è possibile si aggiungano in questa fase (o anche in precedenza assieme all'acido nitrico e perclorico) 2-3 cc di H_2SO_4 concentrato.

Materiali.

— Matracci di Kjeldahl (palloni) da cc 300
— Matracci sferici a fondo piano (palloncini) tarati da cc 250 (o altri volumi)
— Imbuti di vetro per filtrazioni

— Cilindri graduati da cc 50
— Apparecchio per digestione di Kjeldahl (becchi a gas, sostegni ecc)
— Cappa di aspirazione dei vapori acidi
— Bilancia analitica

Reagenti.

— Acido nitrico puro concentrato d. 1.40
— Acido perclorico puro concentrato d. 1.54

Procedimento *). - Pesare g 5.0 di sostanza secca finemente macinata e porli in un pallone di Kjeldahl da cc 300. Aggiungere cc 30 di acido nitrico conc. e cc 20 di acido perclorico conc. Mescolare. L'acido nitrico comincia a reagire immediatamente emettendo fumi bruni. Porre il pallone sotto cappa e lasciare che la reazione proceda lentamente a freddo per diverse ore. Scaldare quindi dapprima a piccola fiamma e poi a fiamma più vivace. Quando cessano i fumi bruni dell'acido nitrico occorre sorvegliare l'attacco eventualmente abbassando un po' la fiamma. Appena la reazione dell'acido perclorico (dura qualche minuto) è terminata, rialzare un po' la fiamma. Spegnere quando nel pallone sono rimasti 4-5 cc di acido perclorico. Raffreddare. Diluire con un po' di H_2O calda. Filtrare su piccolo filtro Schleicher e Schüll n. 589/2 Fascia bianca in palloncino tarato da cc 250 lavando bene il pallone di Kjeldahl e trasportando sul filtro la silice insolubilizzata. Continuare il lavaggio del filtro con H_2O calda. Raffreddare. Portare al volume di 250 cc (cc 250 = g 5 di sostanza secca).

Procedere come indicato nei vari elementi (Ca e Mg a pag. 35; P a pag. 42; K e Na a pag. 52; Si a pag. 58; S a pag. 68).

Bibliografia.

— PIPER, C. S.: Soil and plant analysis. *Univ. of Adelaide, Adelaide,* 1950.
— KAHANE, E.: L'action de l'acide perchlorique sur les matières organiques et ses applications à la chimie analytique. Vol. I e II. *Hermann et C.ie Edit., Paris,* 1934.

MINERALIZZAZIONE CON MISCELA SOLFO - NITRO - PERCLORICA

Materiali.

Vedasi «*Mineralizzazione con miscela nitro-perclorica*».

---

*) Procedimento e quantità usate per la determinazione di un gruppo di elementi (Si, P, K, Na, Ca, Mg, S).

Reagenti.

— Acido perclorico puro concentrato d. 1.54
— Acido nitrico puro concentrato d. 1.40
— Acido solforico puro concentrato d. 1.84

Procedimento *). - Pesare g 2.50 di sostanza secca finemente macinata e porli in un pallone di Kjeldahl da cc 300. Aggiungere cc 15 di acido nitrico conc., cc 10 di acido perclorico conc. e cc 5 di acido solforico conc. Mescolare. Porre il pallone sotto cappa e lasciarvelo per diverse ore permettendo che l'acido nitrico reagisca con la sostanza organica lentamente e a freddo. Scaldare il pallone dapprima a piccola fiamma e poi a fiamma vivace.

Cessati i fumi bruni dell'acido nitrico comincia la reazione dell'acido perclorico: in questo momento occorre sorvegliare l'attacco, abbassando la fiamma nel caso in cui la reazione diventi troppo vivace. La reazione dell'acido perclorico è violenta ma di breve durata. Appena essa è cessata rialzare la fiamma. Continuare l'ebollizione fino alla completa sparizione dell'acido perclorico ossia fino a fumi bianchi di SO_3. Specialmente in questa fase dell'attacco la presenza di acido solforico garantisce da qualsiasi possibilità di deflagrazione.

Nel pallone resta praticamente quasi tutta la quantità di acido solforico aggiunta. Raffreddare. Riprendere con H_2O (20-25 cc) lavando il pallone e portando in bicchierino alto. Raffreddare.

Procedere alla determinazione come è indicato in «*Manganese*» a pag. 46.

*) Procedimento e quantità usate per la determinazione del manganese. (Vedere a pag. 46).

DETERMINAZIONI

AZOTO

Metodo di Kjeldahl modificato.

Principio. In presenza di acido solforico e di un adatto catalizzatore l'azoto organico si trasforma in solfato d'ammonio. L'ammonio, spostato da una soluzione di idrato sodico, viene separato per distillazione, raccolto e fissato da un acido e determinato per titolazione.

Interferenze. Col procedimento accennato viene determinato l'azoto organico e l'azoto ammoniacale, non l'azoto nitrico e l'azoto nitroso. I nitriti nelle piante, se pur presenti, sono in quantità estremamente piccole e inoltre non sono stabili. Il tenore in azoto nitrico pur essendo assai variabile è in ogni caso di piccola entità per lo più trascurabile in rapporto all'azoto organico e ammoniacale. Qualora si ritenga opportuno di dosare contemporaneamente anche l'azoto nitrico (e nitroso) si dovrà procedere alla sua preventiva riduzione.

Materiali.

— Matracci conici (palloni) di Kjeldahl capacità cc 300
— Apparecchio di Kjeldahl per digestione (becchi a gas con supporti, sostegni ecc.
— Cilindri graduati da cc 25 e da cc 100
— Apparecchio di Kjeldahl per distillazione (becchi a gas, con supporti e sostegni, palloni da distillazione da cc 2000, imbuto a rubinetto con gambo lungo e piegato ad angolo, tubo di sviluppo con bolla di sicurezza, refrigerante verticale liscio, tappi e gomme)
— Matracci di Erlenmeyer (beute) capacità cc 500
— Allunghe diritte
— Buretta da cc 50 con rubinetto, per acido
— Buretta da cc 50 senza rubinetto, con gomma e pinza, per alcali
— Cappa di aspirazione vapori.

Reagenti.

a) Generali: indicatore al metilarancio, soluzione titolata *N/5* di acido solforico, soluzione titolata *N/5* di idrato sodico

b) Speciali:

— Acido fosfo-solforico. Sciogliere g 125 di anidride fosforica (P_2O_5 reagente per analisi) in cc 1000 di acido solforico concentrato.

— Ossido di rame (-oso), Cu_2O. Reagente per analisi.

Procedimento. Grammi 2 della sostanza secca finemente macinata vengono posti in un pallone di Kjeldahl della capacità di 300 cc. Aggiungere un po' di acqua (10-15 cc) priva di azoto, sbattere bene in modo che tutta la massa si inumidisca. Lasciare un po' a riposo. Aggiungere cc 25 di acido fosfosolforico e g 0.2-0.3 di ossido di rame in polvere (una punta di cucchiaino). Sbattere in modo che tutta la sostanza risulti bagnata dall'acido *).

Scaldare, sotto cappa, dapprima a piccola fiamma per regolare l'ebollizione e tenere a bada l'eventuale schiumeggiamento, poi a fiamma normale **) finchè il liquido diventa incoloro o paglierino e si formano fumi bianchi di acido solforico. L'operazione dura normalmente 3-4 ore.

Togliere il pallone dal fuoco, lasciar raffreddare. Diluire e travasare in un pallone di distillazione. Lavare bene il pallone Kjeldahl con acqua priva di azoto, in diverse volte usandone in totale circa mezzo litro. Aggiungere qualche pezzetto di pietra pomice per regolare l'ebollizione durante la distillazione. Porre, sotto il refrigerante del distillatore, una beuta da 500 cc contenente cc 40.0 di H_2SO_4 *N/5*, cc 50-60 di H_2O e poche gocce di indicatore al metilarancio ***). Innestare un'allunga sul tubo di deflusso del refrigerante e farla pescare nel liquido della beuta per circa 1 cm. Mettere al suo posto il pallone di distillazione e chiuderlo col tappo recante il tubo di sviluppo dei vapori di distillazione e l'imbuto a rubinetto. Curare che tutte le giunture siano bene a tenuta. Far correre l'acqua nel refrigerante. Dall'imbuto a rubinetto introdurre nel pallone di distillazione cc 100 di idrato sodico al 30% misurati con cilindro graduato. Prima che tutta la soluzione sia scesa nel pallone, chiudere il rubinetto dell'imbuto trattenendo nell'imbuto stesso qualche po' della soluzione assicurando così la perfetta chiusura idraulica. Scaldare il pallone dapprima a fiamma mode-

---

*) Vedere più avanti la modifica I^a^.
**) Vedere più avanti la modifica II^a^.
***) Vedere più avanti la modifica III^a^.

rata, finchè l'ebollizione si fa regolata, quindi a fiamma vivace fino alla fine della distillazione. La completa distillazione dell'ammoniaca viene accertata raccogliendo una goccia del distillato su una cartina di tornasole rossa (disinnestare l'allunga, abbassarla senza sfilarla dal collo della beuta, introdurre la cartina tra l'allunga e il tubo di deflusso del refrigerante): se la cartina dà reazione anche debolmente alcalina (colore leggermente azzurro) si continua l'ebollizione fino a quando la reazione diventa perfettamente neutra. La distillazione dura normalmente 40-45 minuti. Sfilare l'allunga, togliere la beuta, lavare l'allunga con un po' di H_2O raccogliendo il liquido nella beuta.

L'eccesso di acido rimasto non legato all'ammonio viene titolato con la soluzione *N/5* di idrato sodico (viraggio dal giallo caldo al giallo smorto). La titolazione è reversibile.

La differenza tra la quantità (in cc) di H_2SO_4 *N/5* messa nella beuta prima della distillazione e la quantità (in cc) di NaOH *N/5* impiegata nella titolazione dà la quantità (in cc) di H_2SO_4 *N/5* legato all' NH_4. Tale differenza moltiplicata per il fattore 0.0028 *) dà la quantità di azoto presente nei 2 grammi della sostanza analizzata. Riportare a 100 di sostanza secca.

MODIFICA I^a

Reagenti. Invece dell'ossido di rame:

— Solfato di rame idrato. $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$. Reagente per analisi
— Ossido di mercurio (-oso). HgO . Reagente per analisi
— Selenio in polvere. Se . Reagente per analisi
— Solfuro di sodio: soluzione 5%. Sciogliere g 50 di solfuro di sodio ($Na_2S \cdot 9\ H_2O$) in cc 1000 H_2O.

Un catalizzatore più efficace, al posto dell'ossido o del solfato di rame, è costituito da una miscela di: g 20 di $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ (viene polverizzato in mortaio e seccato in stufa a 110°C), g 3 di HgO, g 1 di Se in polvere (il selenio non va seccato a 110° C perchè è volatile e tossico). La miscela va polverizzata e omogeneizzata in mortaio. Si usa nella quantità di g 1 per ogni determinazione.

Usando questo catalizzatore è necessario aggiungere cc 25 della soluzione di Na_2S (oppure K_2S oppure ancora $Na_2S_2O_3$) alla solu-

*) La normalità della soluzione di H_2SO_4 deve corrispondere perfettamente a quella della soluzione di NaOH. Usando soluzione *N/10* il fattore è 0.0014; con soluzione *N/2* il fattore è 0.0070.

zione da distillare, nel pallone prima della distillazione, per eliminare i composti di mercurio.

Bibliografia.

— POE, NALDER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 7, 189, 1935
— LAURO, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 3, 401, 1931

MODIFICA II^a.

Reagenti.

— Solfato di sodio anidro. Na_2SO_4. Reagente puro per analisi. Per controllare la temperatura durante l'attacco vengono aggiunti g 20 di Na_2SO_4 anidro assieme al catalizzatore. L'ottimo di temperatura durante l'attacco è compreso nei limiti 360° C - 410° C: al disotto di 360° C l'attacco diventa troppo lento, al disopra di 410° C si possono verificare perdite di ammoniaca per scomposizione del solfato di ammonio. Secondo Lake, g 20 di Na_2SO_4 controllerebbero appunto la temperatura di ebollizione entro tali limiti.

Bibliografia.

— LAKE ET AL., *Anal. Chem.*, 23, 1634, 1951.

MODIFICA III^a.

Modifica di Winkler.

Principio. L'ammonio distillato vien fissato da una soluzione di acido borico e può essere titolato direttamente con una soluzione titolata di acido forte in presenza di un adatto indicatore essendo l'acido borico un acido debole. Con questa modifica si ha il vantaggio di usare una sola soluzione titolata: quella acida, meno soggetta a lievi variazioni di concentrazione.

Reagenti. Invece di: idrato sodico *N/5* e indicatore al metilarancio.
— Acido borico. H_3BO_3. Reagente per analisi. Soluzione al 4%.
— Indicatore misto di verde di bromo cresolo e rosso di metile. pH critico: 4.5 (il viraggio non è netto). Viraggio da rosso a bluastro (pH critico) a verde bluastro. Sciogliere g 0.5 di verde di bromo cresolo (tetrabromo-m-cresol solfonftaleina) e g 0.1 di rosso di metile (acido dimetilammino-azo-benzer-o-carbossilico) in cc 100 di alcol etilico a 95°, neutralizzare al pH critico (4.5; colorazione rosso bluastra) con qualche goccia di NaOH diluito. Aggiustare il pH, se necessario, con HCl diluito.

Procedimento. La distillazione viene fatta come nel metodo classico già descritto: però l'ammonio distillato viene invece raccolto in una beuta (da 500 cc) contenente cc 50 di soluzione borica al 4%, cc 50-60 di H_2O, gocce 4-5 dell'indicatore misto. Terminata la distillazione, l'NH_4 viene titolato direttamente con H_2SO_4 *N/5*. La quantità di acido (in cc) impiegata nella titolazione moltiplicata per il fattore 0.0028 dà la quantità di azoto presente nella sostanza analizzata. Riportare a 100 di sostanza secca.

Bibliografia.

— SCALES, HARRISON, *Ind. Eng. Chem.*, 12, 350, 1920
— MARKLEY, K. S., HANN, R. M., *J. Assoc. Off. Agric. Chem. 8*, 455, 1925
— MA, ZUAZAGA, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 280, 1942 (per l'indicatore)
— JACKSON, M. L.: Soil chemical analysis. *Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs*, 1958, 186-187.

BORO

Determinazione colorimetrica con carminio (o con acido carminico) secondo Hatcher e Wilcox (1950).

Principio. In presenza di boro il colore di una soluzione di carminio (o di acido carminico) in acido solforico concentrato cambia dal rosso al rosso-blu o al blu (reazione di Zorkin). La variazione dell'intensità di colore è proporzionale alla concentrazione di boro. La reazione segue la legge di Beer nelle quantità da 1 γ a 10 γ di boro.

Interferenze. Gli ioni che comunemente si trovano negli estratti delle ceneri delle piante non interferiscono. I nitriti ed i nitrati interferiscono dando dati più alti: questa interferenza viene eventualmente eliminata con l'aggiunta di HCl. La temperatura, almeno fino a 35° C, non interferisce.

Materiali.

— Pipette tarate da cc 1 e 2
— Pipette con doppia bolla tarate da cc 10
— Matracci di Erlenmeyer (beute) da cc 100 (*non* borosilicato) oppure: bicchierini da cc 100)
— Matracci sferici (palloni) a fondo piatto da cc 1000 e da cc 100
— Essiccatore di Scheibler

— Elettrofotometro *)
— Filtro arancione con trasparenza massima a 585 mμ
— Vaschette di cm 2 di luce (capacità fino a 20 cc) *) per elettrofotometro.

Reagenti.

A) Generali:
— Acido cloridrico concentrato purissimo
— Acido solforico concentrato purissimo

B) Speciali:
— Carminio 40 (oppure acido carminico): soluzione 0.5‰ in H_2SO_4 conc. Sciogliere g 0.50 di carminio 40 (oppure di acido carminico) in g 1000 di acido solforico conc. d. 1.84 puro. Il carminio impiega alcuni giorni per sciogliersi completamente.
— Soluzione madre di boro: sciogliere g 0.5716 di acido borico (H_3BO_3), purissimo e secco, in cc 1000 di H_2O.
Questa soluzione contiene B 100 ppm (ossia: B 100 γ/cc). Mantenere in recipiente di vetro esente da boro o di politene.

Procedimento. La soluzione contenente il boro estratto dal materiale da analizzare è ottenuta secondo il procedimento descritto a pag. 21. Pipettare cc 2.0 della soluzione in una piccola beuta, o in un bicchierino, di vetro esente da boro. Aggiungere 2 gocce di HCl conc., aggiungere cc 10.0 di H_2SO_4 conc., mescolare accuratamente, lasciare raffreddare. Aggiungere cc 10.0 della soluzione di carminio, mescolare accuratamente. Lasciare a riposo (riporre i recipienti in un comune essiccatore a cloruro di calcio) per almeno 45'.

Trasferire tutto il liquido, o parte, nelle vaschette del colorimetro o dello spettrofotometro. Il liquido deve essere versato con molta precauzione facendolo scorrere sulle pareti dei recipienti in modo che non si formino bollicine che possono provocare grossi errori nella lettura fotometrica. Leggere con filtro arancione nel caso del colorimento fotoelettrico oppure a λ 585 mμ nel caso dello spettrofotometro. L'inizio della scala, nel caso del colorimetro fotoelettrico e della lettura dell'assorbimento, o il fondo scala, nel

*) Nell'esecuzione delle letture fotometriche abbiamo usato il colorimento a doppia cellula fotoelettrica di Lange con vaschette rotonde (provette) di cm 2 di diametro e capacità 20 cm.
Per la parte più bassa della curva è stato usato il galvanometro di precisione Multiflex G. 2.

caso dello spettrofotometro e della lettura della trasparenza, devono essere fatti con una soluzione in bianco (vedi più avanti). Si risale alla concentrazione di boro nel campione riferendo il dato della lettura a una curva di taratura previamente preparata.

Costruzione della curva di taratura. Con la soluzione madre di acido borico (che contiene B 100 ppm) preparare in palloncini tarati da cc 100 (vetro esente da boro) le seguenti soluzioni:

si pipettano cc della soluzione madre	si portano con H_2O al volume di cc	si ottiene la soluzione	1 cc della quale contiene γ di B
2	100	I^a	2
6	100	II^a	6
8	100	III^a	8
10	100	IV^a	10

Con le soluzioni così ottenute preparare in nove beutine (vetro esente da boro) altrettanti punti di curva nel seguente modo (il volume del liquido in ogni beutina deve essere sempre di cc 2.0):

si pipettano cc	della soluzione	Si aggiungono cc di H_2O	si ottiene il punto di curva B ppm (oppure B γ/cc)
—	—	2	0*)
1	I^a	1	1
2	I^a	—	2
1	II^a	1	3
1	III^a	1	4
1	IV^a	1	5
2	II^a	—	6
2	III^a	—	8
2	IV^a	—	10

Procedere quindi all'aggiunta dei reattivi, allo sviluppo del colore e alla lettura fotometrica come è stato indicato precedentemente.

La curva di taratura deve esser rifatta ogniqualvolta si effettua una serie di determinazioni.

*) Inizio o fondo scala e prova in bianco.

Precauzioni. Non usare vetreria costruita con borosilicati. È preferibile eseguire l'essiccamento del campione in stufa a temperatura non superiore a 70°-80° C. L'incenerimento va eseguito secondo le norme indicate a pag. 22.

Bibliografia.

— HATCHER, J. T., WILCOX, L. V., *Anal. Chem.*, 22, 567, 1950

Altri metodi. Metodo colorimetrico con chinalizarina secondo Maunsell (1940). Metodo colorimetrico alla curcumina. Esistono altri metodi colorimetrici, metodi volumetrici e metodi elettrometrici.

Bibliografia.

— MAUNSELL, P. W., *New Zealand J. Sci. Tech.*, 22, 101 B, 1940
— BADGER, C. H., *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 13, 155, 1930

Cfr. in «*Testi di consultazione*»: Boltz, Charlot e Bézier, Snell e Snell.

CALCIO

Determinazione gravimetrica come ossido per precipitazione con ossalato ammonico.

Principio. L'ossalato d'ammonio precipita quantitativamente il Ca come ossalato. Il precipitato viene calcinato e si pesa come CaO.

Interferenze. La silice viene eliminata preventivamente secondo il procedimento già descritto (vedere a pag. 25). Gli ioni Fe, Al, Mn, Mg, Ba e Sr possono coprecipitare come ossalati. Questi ioni rimangono quantitativamente in soluzione, con il procedimento della precipitazione acida in presenza di eccesso di ossalato d'ammonio.

Materiali.

— Bicchieri da cc 250
— Pipette tarate da cc 50 e da cc 75
— Pipette graduate da cc 1 e da cc 10
— Cilindri graduati da cc 25
— Imbuti di vetro per filtrazioni
— Spruzzetta
— Provette
— Crogiolo di platino
— Pinze per crogiolo
— Stufetta ad acqua per essiccamento residui

— Soffieria
— Essiccatore di Scheibler con sostegno per crogioli
— Bilancia analitica

Reagenti.

A) Generali: indicatore al metilarancio, acido acetico concentrato, acido acetico diluito, ammoniaca diluita, ammoniaca concentrata.

B) Speciali:

— Ossalato d'ammonio: soluzione approssimativamente satura alla temperatura ambiente. Sciogliere g 35 di ossalato d'ammonio ($(NH_4)_2C_2O_4.H_2O$) in cc 1000 di H_2O.

Procedimento. In un bicchiere da cc 250 portare cc 75 (= g 1.5 di sostanza secca) dell'estratto preparato come descritto precedentemente (vedere a pag. 25). Aggiungere alcune gocce di indicatore al metilarancio. Aggiungere ammoniaca diluita in quantità sufficiente a rendere alcalina la soluzione. Si può formare un precipitato di fosfato di Fe e di Al e spesso anche di Ca. Per rimettere in soluzione il Ca così precipitato neutralizzare l'eccesso di ammoniaca con acido acetico concentrato e quindi acidificare aggiungendo cc 0.5 dello stesso acido diluito. Se la soluzione non resta limpida occorre eliminare il fosfato di Fe e di Al in sospensione filtrando su piccolo imbuto con carta Schleicher e Schüll 589/2 Fascia bianca (o altra corrispondente) e lavando bene il filtro con H_2O. Portare il liquido all'ebollizione. Aggiungere a caldo cc 10 della soluzione di ossalato di ammonio preventivamente portata all'ebollizione. Aggiungere a poco a poco ammoniaca diluita in quantità sufficiente per rendere il liquido decisamente alcalino (circa cc 5), agitare, bollire per qualche minuto, lasciare in riposo per 12 ore. Filtrare su carta Schleicher e Schüll 589/2 Fascia bianca (o altra corrispondente), lavare con H_2O bollente fino ad esaurimento dell'ossalato (alcune gocce del liquido non devono intorbidare una soluzione di un sale di calcio). Normalmente nelle piante il Mg non è presente in quantità tale da temere che ne coprecipiti una parte con il Ca: in tal caso si dovrebbe ridisciogliere con HCl diluito il precipitato che è sul filtro e riprecipitare procedendo come è descritto precedentemente. I filtrati andrebbero poi riuniti per la determinazione successiva del Mg.

Seccare in stufa a 105°-110°C. Staccare il precipitato dal filtro, che deve essere incenerito in crogiolo di platino preventivamente tarato. Alle ceneri del filtro aggiungere il precipitato e calcinare

alla soffieria (1100°-1200°C) per 20-30 minuti in crogiolo con coperchio. Raffreddare in essiccatore, pesare *). Calcinare di nuovo a intervalli di 15 minuti fino a peso costante.

Il Ca viene così pesato allo stato di CaO. Riferire a 100 di sostanza secca. Per passare da CaO a Ca moltiplicare per il fattore 0.7147.

Altri metodi. Volumetria per titolazione dell'ossalato con permanganato. Volumetria per titolazione del versenato (EDTA) con muresside. Fotometria di fiamma.

Bibliografia.

— MASON, A. S., *Analyst*, 77, 529, 1952
— CHEN, P. S., TORIBARA, T. Y., *Anal. Chem.*, 25, 1642, 1953.

CLORO

Determinazione volumetrica (cloruri) secondo Volhard.

Principio. Nella soluzione da esaminare, acidificata con acido nitrico, il nitrato d'argento reagisce con gli ioni Cl presenti formando cloruro d'argento che precipita. Il nitrato d'argento viene aggiunto in eccesso, e l'Ag in eccesso viene titolato con tiocianato in presenza di ioni ferrici e nitrobenzene. Alla fine della reazione si forma tiocianato ferrico di color rosso rugginoso.

Interferenze. Ioduri e bromuri reagiscono allo stesso modo dei cloruri. Però, relativamente alle quantità di cloruri, nelle ceneri delle piante i bromuri e i ioduri sono sempre presenti in quantità trascurabili.

L'aggiunta di nitrobenzene serve a cogliere correttamente la fine della titolazione senza ricorrere alla separazione del precipitato di cloruro d'argento.

Materiali.

— Imbuti di vetro per filtrazioni
— Matracci di Erlenmeyer (beute) da cc 250
— Pipette tarate da cc 1 e da cc 2
— Bacchette di vetro
— Buretta da cc 50 con rubinetto

*) Il CaO è molto igroscopico; le operazioni di raffreddamento e pesata vanno perciò effettuate con le dovute precauzioni.

Reagenti.

A) Generali:

— Acido nitrico concentrato d. 1.20

B) Speciali:

— Nitrato d'argento: soluzione *N/10*. Sciogliere in H_2O g 16.989 di $AgNO_3$ puro, portare con H_2O al volume di cc 1000

— Tiocianato d'ammonio: soluzione *N/10*. Sciogliere g 8.0 di NH_4CNS in H_2O e portare al volume di cc 1000. Titolare con la soluzione *N/10* di nitrato d'argento aggiustando in modo che le due soluzioni siano perfettamente equivalenti

— Allume ferrico (solfato ferrico-ammonico): a cc 100 di una soluzione satura di $FeNH_4(SO_4)_2 . 12H_2O$ aggiungere cc 5 di HNO_3 conc.

— Nitrobenzene purificato

Procedimento. La cenere, ottenuta da g 5 di sostanza secca operando come precedentemente descritto (vedi a pag. 22), viene trattata con H_2O dist. bollente (i cloruri delle ceneri sono tutti solubili in H_2O). Bollire per qualche minuto, filtrare in beuta da 250 cc, lavare ripetutamente con H_2O calda. Acidificare con cc 2-3 di HNO_3 conc. Aggiungere un noto volume di nitrato d'argento *N/10*, facendolo sgocciolare da una buretta e agitando. Il nitrato va aggiunto in leggero eccesso (un eccesso di 2-3 cc dopo che la precipitazione del cloro è avvenuta completamente). Aggiungere cc 3 di nitrobenzene e cc 2 della soluzione di allume ferrico (indicatore). Sbattere bene per coagulare il precipitato. Titolare l'eccesso di nitrato d'argento con la soluzione di tiocianato sbattendo dopo ogni aggiunta finchè si forma una colorazione rossa rugginosa di tiocianato di ferro. La colorazione deve sparire dopo un minuto di sbattimento.

Le soluzioni *N/10* di nitrato d'argento e di tiocianato ammonico devono corrispondersi esattamente.

La differenza fra i volumi impiegati delle due soluzioni dà il volume di nitrato d'Ag *N/10* che è occorso per precipitare il cloro. Il volume (in cc) di nitrato d'argento *N/10* impiegato moltiplicato per 0,003546 dà il peso di Cl presente in g 5 di sostanza secca. Riportare a 100 di sostanza secca.

Bibliografia.

— SWIFT, E. H., ARCAND, G. M., LUTWACK, R., MEIER, D. J., *Anal. Chem.*, 22, 306, 1950.

Altri metodi. Esistono altri metodi volumetrici (mercurimetria), metodi elettrometrici, nefelometrici, colorimetrici. Cfr. in «*Testi di consultazione*»: Boltz, Charlot e Bézier, Snell e Snell.

Determinazione colorimetrica con ortofenantrolina secondo Cunningham e Saywell (1937).

Principio. Il ferro ridotto a ferro ferroso con adatto riducente e trattato con ortofenantrolina, forma un complesso di color rosso-arancione. La colorazione segue la legge di Beer ed è stabile per almeno sei mesi. Il pH più conveniente per uno sviluppo veloce del colore è compreso fra i valori 2.9 e 3.5.

Interferenze. La reazione deve essere acida e il pH deve essere controllato e mantenuto a un valore di circa 3.5: diversi cationi ai valori di pH più alti potrebbero interferire a causa della precipitazione dei loro idrossidi. Degli anioni presenti negli estratti delle ceneri delle piante possono interferire i fosfati perchè precipitano il Fe, l'Al, il Ca. La precipitazione può essere evitata con l'uso del citrato sodico.

L'interferenza dovuta allo Zn eventualmente presente, viene ridotta e praticamente annullata usando un eccesso di ortofenantrolina.

L'ordine con cui vengono aggiunti i vari reagenti deve essere rispettato.

Materiali.

— Matracci sferici (palloncini) tarati da cc 50, da cc 100, da cc 1000
— Pipette tarate da cc 20, da cc 25, da cc 1
— Imbuti di vetro per filtrazioni
— Bicchieri da cc 250
— Buretta da cc 50 con rubinetto
— Spruzzetta
— Elettrofotometro *)
— Filtro verde con trasparenza massima a 510 mμ per elettrofotometro
— Vaschette da cm 1-1.5 di luce (capacità cc 50) oppure di cm 3-4 di luce (capacità cc 100) per elettrofotometro.

oppure:

— Spettrofotometro (lettura a λ 510 mμ)
— Vaschette di cm 1 di luce per spettrofotometro.

*) Nella esecuzione delle letture fotometriche abbiamo usato il colorimetro fotoelettrico a doppia cellula di Lange Mod. V.

Reagenti.

A) Generali: indicatore al blu di bromofenolo

B) Speciali:

— Citrato sodico: soluzione acquosa 25%. Sciogliere g 25 di citrato sodico tribasico ($Na_3C_6H_5O_7 . 2H_2O$) in H_2O e portare al volume di cc 100 con H_2O.

— Idrochinone: soluzione acquosa 1%. Sciogliere g 0.5 di idrochinone ($1\text{-}4(OH)_2C_6H_4$) in H_2O e portare al volume di cc 50 con H_2O. Preparare di volta in volta.

— Ortofenantrolina: soluzione acquosa 2.5‰. Sciogliere, agitando frequentemente, g 0.25 di ortofenantrolina (1,10 - fenantrolina monoidrata, $C_5N_3NCH:CHC_5H_3N . H_2O$) in cc 100 di H_2O calda a 80°C (*non* deve bollire). Se la soluzione si colora deve essere eliminata. Mantenere in luogo fresco e al buio.

— Soluzione madre di ferro: sciogliere in H_2O g 0.7023 di solfato ferro - (-oso) - ammonico ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$) purissimo, aggiungendo cc 20 di HCl 0.6N. Portare con H_2O al volume di cc 1000. Questa soluzione contiene Fe 100 ppm (ossia: Fe 100 γ/cc).

Procedimento. La cenere, ottenuta da g 2 di sostanza secca operando come è stato descritto a pag. 21, vien ripresa con cc 5 di acido cloridrico diluito a caldo. Diluire con H_2O calda e filtrare in piccolo imbuto, con carta da filtro previamente lavata con acido cloridrico diluito caldo, in un palloncino tarato da 100 cc. Lavare il residuo sul filtro con piccole porzioni di H_2O bollente.

Raffreddare, portare al volume di cc 100 con H_2O (cc 100 della soluzione sono pari a g 2 di sostanza secca).

Pipettare cc 25 della soluzione in un palloncino tarato da 100 cc e altri cc 25 della stessa soluzione in un bicchiere da 250 cc.

L'aliquota messa in bicchiere serve a determinare la quantità di citrato sodico occorrente per ottenere un pH 3.5.

Aggiungere nel bicchiere qualche goccia di indicatore al blu di bromofenolo. Versare nello stesso bicchiere, sgocciolandola da una buretta, la soluzione di citrato sodico fino ad ottenere un pH di circa 3.5 (il colore vira dal giallo al rosso-porpora). Tener nota della quantità impiegata di soluzione citrica.

L'aliquota versata nel palloncino serve per lo sviluppo del colore.

Alla soluzione contenuta nel palloncino aggiungere nell'ordine indicato: cc 1 della soluzione di idrochinone, la quantità già deter-

minata della soluzione di citrato sodico, cc 1 della soluzione di ortofenantrolina.

Aspettare almeno un'ora per il completo sviluppo del colore (a non meno di 20°C). Portare con H_2O al volume di cc 100 (pari a g 0.5 di sostanza secca) rimescolare bene. Eseguire la lettura fotometrica *a)* con elettrofotometro a filtro, in assorbimento, con filtro verde (510 mμ); con vaschette di 1.5 cm (oppure: 3.5 cm o altre) di luce; oppure *b)* con spettrofotometro, in trasparenza %, a λ 510 mμ, con vaschette di 1 cm di luce.

Riferire la lettura alla curva di taratura. Riportare a Fe ppm di sostanza secca.

Costruzione della curva di taratura. Con la soluzione madre (contiene Fe 100 ppm) preparare una soluzione di passaggio prelevando cc 10.0 e portando a cc 100 con H_2O distillata. Questa soluzione (soluzione B) contiene Fe 10 ppm.

Determinare sei punti di curva con concentrazioni di Fe ppm 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0. Dalla soluzione B prelevare con pipette di precisione cc 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 e versarli in sei palloncini tarati da cc 100. Disporre un altro palloncino per la prova in bianco (punto 0). Aggiungere H_2O dist. in modo da portare tutte le soluzioni al volume di circa cc 30. Procedere all'aggiunta dei reattivi, allo sviluppo del colore e alla lettura fotometrica come è indicato precedentemente. Per questa curva usare vaschette di cm 1-1.5 di luce.

Per l'uso di vaschette più larghe (cm. 3-4 di luce) occorre preparare un'altra curva avente concentrazioni di Fe ppm 0, 0.025, 0.050, 0.10, 0.250, 0.50, 1.0. Dalla soluzione B prelevare con pipette di precisione cc 0.250, 0.50, 1.0, 2.50, 5.0, 10.0 e procedere come è descritto precedentemente. Per questa curva impiegare vaschette di 3-4 cm di luce (capacità 100 cc). Riportare su coordinate le varie concentrazioni e le corrispondenti letture fotometriche.

Precauzioni. Lavare molto accuratamente tutta la vetreria con HCl dil. bollente.

Bibliografia.

— SAYWELL, L. G., CUNNINGHAM, B. B., *Ind Eng. Chem., Anal. Ed.*, 9, 67, 1937

Altri metodi. Metodo colorimetrico con α,α'-dipiridile secondo Hill (1930). Metodo colorimetrico con tiocianato.

Cfr. in «*Testi di consultazione*»: Charlot e Bézier, Sandell, Snell e Snell, Piper.

Determinazione gravimetrica come fosfomolibdato ammonico secondo Lorenz.

Principio. In una soluzione acida contenente nitrato d'ammonio l'ortofosfato reagisce con il molibdato d'ammonio formando un precipitato giallo di fosfomolibdato d'ammonio che viene separato per filtrazione, lavato, seccato e pesato.

Interferenze. La precipitazione deve essere effettuata in condizioni controllate affinchè il precipitato mantenga una composizione costante.

Materiali.

— Bicchieri da cc 250
— Cilindri graduati da cc 50 e da cc 25
— Bacchette di vetro
— Pipette tarate da cc 5
— Crogioli filtranti di vetro con setto di vetro a porosità minima 1 G4
— Attrezzatura per filtrare per aspirazione (pompa a vuoto, beuta con tubo di aspirazione, imbuto con gomma reggicrogiolo)
— Attrezzatura per essiccare a vuoto (pompa a vuoto, essiccatore per vuoto)
— Bilancia analitica

Reagenti.

— Miscela solfo-nitrica: aggiungere cc 30 di acido solforico concentrato d. 1.84 a cc 1000 di acido nitrico concentrato d. 1.20. L'acido nitrico d. 1.20 si ottiene mescolando cc 500 di HNO_3 d. 1.40 con cc 700 di H_2O
— Reattivo solfomolibdico: sciogliere g 100 di solfato ammonico in 1 litro di HNO_3 puro d. 1.40 in un bottiglione di 3-4 litri di capacità. Sciogliere g 300 di molibdato ammonico in H_2O bollente e portare in pallone da 1000 cc, raffreddare a 20°C, portare a volume, mescolare bene. Versare questa soluzione, lentamente con filo continuo, nella soluzione di solfato ammonico contenuta nel bottiglione, tenendo questo in continua rotazione ed agitazione. Lasciare a riposo per 48 ore a temperatura ambiente, filtrare. Mantenere in bottiglia di vetro scuro ben tappata, in luogo fresco e buio. Se è mantenuta in frigorifero la soluzione

è stabile indefinitamente e non deposita acido molibdico. Se invece essa viene mantenuta per periodi alquanto lunghi a temperature piuttosto elevate, precipita lentamente l'acido molibdico. In tal caso il reattivo deve essere rinnovato

— Nitrato ammonico: soluzione al 2%. Se la soluzione non è acida al tornasole, va acidificata con poche gocce di HNO_3 per ogni litro

— Etere etilico anidro

— Alcol etilico a 95°

Procedimento. In un bicchiere della capacità di 250 cc portare cc 25 (= g 0.5 di sostanza secca) dell'estratto preparato come descritto precedentemente a pag. 25. Se per il troppo basso contenuto in P_2O_5 fosse necessario usare una quantità maggiore di estratto, si concentrerà a circa cc 25. Aggiungere a freddo cc 25 della miscela solfo-nitrica. Portare il liquido a ebollizione. Quando comincia a bollire togliere il bicchiere dalla fiamma e aggiungere cc 50 del reattivo solfo-molibdico. Precipita il fosfo molibdato ammonico di color giallo. Dopo 5 minuti agitare. Lasciare in riposo per 10-12 ore.

Filtrare, decantando, alla pompa su filtro di vetro poroso G 4 precedentemente lavato, seccato e tarato*). Lavare per 4-5 volte con la soluzione di nitrato ammonico facendo scorrere la soluzione con una pipetta lungo le pareti del filtro. Lasciar asciugare ogni volta il fondo del filtro. Lavare nello stesso modo 3-4 volte con alcol a 95° e quindi 3-4 volte con etere etilico anidro. Mettere il filtro in un essiccatore a vuoto. Seccare sotto vuoto per circa un ora. Pesare, detrarre la tara del filtro. Il peso del molibdato così ottenuto va moltiplicato per 0.03295 per ottenere il dato in P_2O_5 oppure per 0.0144 per ottenere il dato in P. Si riporta a 100 di sostanza secca.

Bibliografia.

— LORENZ, N. v., *Oesterr. Chem. Zeit.*, 1, 1-12, 1911.

Altri metodi. Colorimetria del blu di molibdeno fosforato per riduzione del complesso fosfomolibdico secondo Kuttner e Lichtenstein

---

*) I crogioli filtranti si lavano dapprima con acqua poi, alla pompa, con ammoniaca diluita e quindi, sempre alla pompa, con H_2O distillata calda. Si seccano in stufa a 105° C, si raffreddano in essiccatore, si tarano.

Quando il setto di vetro poroso comincia a filtrare troppo piano si fanno bollire i filtri in una soluzione diluita di NaOH. Si lavano poi a fondo alla pompa con H_2O distillata bollente.

(1932). Colorimetria del complesso fosfomolibdico. Volumetria per titolazione alcalinimetrica del fosfomolibdato secondo Scheffer.

Bibliografia.

— KUTTNER, T., LICHTENSTEIN, L. J., *Biol. Chem.*, 95, 661, 1932
— BOLTZ, D. F., MELLON, M. G., *Anal. Chm.*, 20, 749, 1948
— PONS, W. A., GUTHRIE, J. D., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 184, 1946
— SCHEFFER, F., *Landw. Versuchstat.*, 105, 335, 1927.
Cfr. in «*Testi di consultazione*»: Charlot e Bézier, Boltz, Humphries.

MAGNESIO

Determinazione gravimetrica come pirofosfato.

Principio. Il fosfato biammonico in ambiente ammoniacale precipita il magnesio come fosfato ammonio-magnesiaco. Il precipitato viene calcinato a pirofosfato di magnesio e pesato.

Interferenze. La soluzione non deve contenere calcio, silice, ferro, manganese, alluminio, stronzio e sostanze in sospensione. Per la determinazione del Mg si impiega la soluzione proveniente dalla determinazione del Ca e quindi priva di questo ione. La silice viene eliminata prima della determinazione del Ca. L'aggiunta di citrato sodico previene la separazione di qualsiasi traccia di Fe e Al che rimangono nella soluzione. Lo Sr precipita col Mg ma, se pur è presente, si trova sempre in quantità trascurabili. Il Mn precipita col Mg: se si ritiene che la quantità di Mn sia sufficientemente alta da alterare il dato del Mg, si può correggere il dato detraendo la quantità di pirosfato di Mn dopo aver determinato il Mn colorimetricamente nel precipitato calcinato e già pesato. I sali ammonici e l'ossalato in eccesso devono essere distrutti.

Materiali.

— Bicchieri da cc 200 forma alta
— Cilindri graduati da cc 25
— Pipette graduate da cc 5
— Bacchette di vetro
— Imbuti di vetro per filtrazioni
— Crogioli di porcellana
— Stufetta ad acqua per essiccamento residui

— Soffieria
— Essiccatore di Scheibler
— Bilancia analitica

Reagenti.

A) Generali: acido nitrico concentrato, acido cloridrico concentrato, ammoniaca concentrata, ammoniaca diluita, indicatore rosso di metile

B) Speciali:
— Citrato sodico: soluzione al 10%. Sciogliere g 50 di citrato sodico tribasico ($Na_3C_6H_5O_7 . 2H_2O$) puro in H_2O e portare a cc 500 con H_2O
— Fosfato biammonico: soluzione al 10%. Sciogliere g 50 di $(NH_4)_2HPO_4$ in H_2O e portare a cc 500 con H_2O

Procedimento. Al filtrato proveniente dalla determinazione del calcio aggiungere cc 30 di HNO_3 conc. Portare a secco in bicchiere alto per distruggere i sali ammonici e l'ossalato. Bisogna avere cura che la reazione, nell'ultima fase dell'evaporazione, non diventi violenta e che qualche po' di sostanza non vada persa con gli spruzzi fuori del bicchiere. Riprendere il residuo con 2-3 cc di HCl conc. Aggiungere circa 20 cc di H_2O, scaldare, filtrare, se necessario, lavando con H_2O fino a circa 100 cc. Aggiungere: 2-3 cc di HCl conc., 2-3 gocce della soluzione rosso di metile, 10 cc della soluzione di citrato Na, e 10 cc (o più se necessario) della soluzione di fosfato biammonico. Raffreddare e aggiungere ammoniaca diluità, molto lentamente rimescolando, fino a reazione leggermente alcalina ((color giallo) e finchè si forma il precipitato. Rimescolare fortemente per 5 minuti. Aggiungere circa 25 cc di ammoniaca conc. Rimescolare ancora fortemente per altri 10 minuti finchè il precipitato è granulare.

Coprire il bicchiere e lasciare a riposo per 10-12 ore. Filtrare (carta Schleicher e Schüll 589/2 Fascia bianca; o corrispondente). Lavare con ammoniaca diluita fino ad esaurimento dei cloruri *). Trasferire il filtro in crogiolo previamente calcinato e tarato. Seccare il precipitato nel crogiolo, bruciare la carta lentamente, scaldare dapprima a circa 500°C finchè il residuo diventa bianco,

*) La prova per l'assenza dei cloruri vien fatta con una soluzione di nitrato Ag - ac. nitrico (g 8.5 di $AgNO_3$ + cc 0.5 di HNO_3 conc. in 500 cc di H_20). Si fa cadere una goccia del filtrato in una provetta contenente un po' della soluzione di nitrato d'Ag. In presenza di cloruri la soluzione si intorbida (precipitato bianco caseoso di cloruro d'Ag).

quindi calcinare in soffieria a 1100°C per brevi durate fino a peso costante. Raffreddare in essiccatore. Pesare. Moltiplicare il peso per 0.2184 per ottenere la quantità di Mg, oppure per 0.3621 per ottenere la quantità di MgO. Riportare a 100 di sostanza secca.

Altri metodi. Colorimetria con giallo di titanio secondo Hunter (1950).

Bibliografia.

— HUNTER, G. G., *Analyst.*, 75, 91, 1950.
Cfr. in «*Testi di consultazione*»: Charlot e Bézier, Piper, Sandell, Snell e Snell.

MANGANESE

Determinazione colorimetrica del permanganato ottenuto per ossidazione con periodato secondo il metodo di Willard e Greathouse (1917) adattato alla colorimetria da Mehlig (1939).

Principio. I composti di manganese in soluzione acida vengono ossidati dal periodato potassico a permanganato di color rosso vinoso. L'intensità della colorazione è proporzionale alla quantità di permanganato formatosi. Segue la legge di Beer fino a 15 mg di Mn. Il colore permane perfettamente stabile per diversi mesi in presenza di un piccolo eccesso di periodato: la soluzione non deve venire esposta alla luce solare intensa o a vapori riducenti.

Interferenze. Qualsiasi sostanza capace di ridurre il periodato o il permanganato interferisce. Le sostanze riducenti devono essere completamente distrutte o comunque rimosse prima dell'aggiunta del periodato. La sostanza organica e altre sostanze ossidabili vengono preventivamente distrutte e ossidate mediante l'attacco nitro-solfo-perclorico. I cloruri interferiscono ma vengono eliminati per evaporazione con acido solforico durante la mineralizzazione per via umida descritta a pag. 26. Piccole quantità di ferro interferiscono per la formazione di sali ferrici colorati. Questa interferenza viene eliminata con l'aggiunta di acido fosforico (si forma fosfato ferrico incoloro a freddo). L'aggiunta di acido fosforico serve anche a prevenire eventuali precipitazioni di Mn sotto forma di biossido idrato, di iodato o di periodato.

Materiali.

— Matracci sferici (palloncini) tarati da cc 1000 e da cc 100
— Bicchieri da cc 100 forma alta
— Pipette graduate da cc 5
— Pipette tarate da cc 10, 15, 20, 30, 40
— Cilindri graduati da cc 10 e da cc 50
— Becchi a gas con sostegni, ecc.
— Elettrofotometro *)
— Filtro verde con trasparenza massima a 525 mμ per elettrofotometro
— Vaschette di cm 2 di luce da cc 50 per elettrofotometro

oppure:

— Spettrofotometro (lettura a 525 mμ)
— Vaschette di cm 1 di luce per spettrofotometro

Reagenti.

A) Generali: acido solforico concentrato, acido fosforico concentrato

B) Speciali:

— Metaperiodato potassico (KIO_4) solido (oppure para-periodato trisodico ($Na_3H_2IO_6$) solido).
— Acqua distillata periodata: aggiungere g 0.5 di periodato potassico (oppure g 1 di periodato sodico) per ogni litro di H_2O; far bollire
— Soluzione madre di manganese: sciogliere in H_2O g 4.054 di solfato manganoso ($MnSO_4 . 4H_2O$) ben cristallizzato purissimo e non sfiorito. Portare con H_2O al volume di cc 1000. Questa soluzione contiene Mn 1000 ppm (ossia: Mn 1000 γ/cc), oppure: sciogliere g 2.8780 di $KMnO_4$ ben cristallizzato purissimo in un bicchiere. Aggiungere cc 25 di HCl concentrato puro. Scaldare su bagno di sabbia e aggiungere a poco a poco una soluzione di nitrito sodico fino a scolorimento completo. Portare a secco in presenza di cc 2 di H_2SO_4 conc. puro. Raffreddare. Riprendere con H_2O portare in pallone tarato al volume di 1000 cc. Questa soluzione contiene Mn 1000 ppm (ossia: Mn 1000 γ/cc)

Procedimento. Dopo aver portato in bicchierino alto da cc 100 il residuo solforico dell'attacco di g 2.5 di sostanza secca aggiungere cc 5 di HNO_3 concentrato e cc 5 di H_3PO_4. Mescolare. Portare a

*) Nella esecuzione delle letture fotometriche abbiamo usato il colorimetro fotoelettrico a doppia cellula di Lange Mod. V.

ebollizione, raffreddare. Aggiungere g 0.3 (una punta di spatola) di KIO_4 (oppure g 0.5 di $Na_3H_2IO_6$). Portare a ebollizione e lasciar bollire per 10 minuti. Raffreddare. Trasportare, lavando con H_2O periodata, in palloncino da 100 cc e portare a volume (cc 100 = g 2.5 di sostanza secca).

Trasferire la soluzione nelle vaschette del colorimetro o dello spettrofotometro ed eseguire la lettura colorimetrica con filtro verde nel caso del colorimetro fotoelettrico o a λ 525 mμ nel caso dello spettrofotometro.

L'inizio della scala (zero) per la lettura dell'assorbimento o il fondo scala (100) per la lettura della trasparenza vanno fatti con H_2O.

Si risale alla concentrazione di Mn nel campione riferendo il dato trovato alla curva di taratura.

Costruzione della curva di taratura. Dalla soluzione madre (contiene Mn 1000 ppm) preparare una soluzione di passaggio prelevando cc 10.0 e portandoli, in un pallone tarato, al volume di cc 1000 con H_2O. Questa soluzione di passaggio (soluzione B) contiene Mn 10 ppm.

Preparare sette punti di curva (Mn ppm 0, 0.25, 0,50, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0) prelevando dalla soluzione B con pipette di precisione cc 0 (prova in bianco), 2.5, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0, 40.0 e versandoli in sette bicchierini da cc 100 di forma alta. Aggiungere H_2O dist. in modo da portare tutte le soluzioni al volume di circa cc 40. Aggiungere cc 5 di HNO_3 conc. e cc 5 di H_3PO_4 conc. Procedere come è indicato precedentemente.

Riportare su coordinate le varie concentrazioni e le corrispondenti letture fotometriche.

Bibliografia.

— WILLARD, H. H., GREATHOUSE, L. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 2366-2377, 1917
— MEHLIG, Y. P., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 11, 274, 1939

Altri metodi. La ossidazione del Mn a acido permanganico può essere ottenuta con altri ossidanti: i più usati sono il persolfato di ammonio, il biossido di piombo, il bismutato sodico, tetrametildiamminofenilmetano (cfr. in «*Testi di consultazione*»: Sandell, Charlot e Bézier, Snell e Snell).

Determinazione colorimetrica con tiocianato-cloruro stannoso-etere isopropilico.

Principio. In soluzione acida e in presenza di un adatto riducente, il molibdeno (pentavalente) forma col tiocianato un complesso colorato in rosso-arancio-ambra. Il colore estratto con un appropriato solvente organico è più stabile che non in soluzione acquosa. Per produrre la massima intensità di colore del complesso Mo-tiocianato ed evitare l'affievolimento della colorazione vengono aggiunti ioni ferrici e ioni nitrici *).

Interferenze. Dopo l'attacco nitro-perclorico della sostanza organica l'unico elemento che può interferire è il rame che, se presente in quantità superiori a mg 5, produce un abbassamento dei risultati analitici del molibdeno. La presenza di un eccesso di rame viene svelata da una colorazione blu intensa che si sviluppa per aggiunta di ammoniaca. L'ammoniaca viene poi scacciata dalla soluzione per ebollizione. Il rame può essere eventualmente eliminato estraendo in imbuto separatore la soluzione da esaminare con una soluzione di ditizone in tetracloruro di carbonio. Il ditizone della fase acquosa viene poi distrutto portando a secco con acido nitrico.

Materiali.

— Matracci sferici a fondo piano (palloncini) tarati da cc 100, 200 e 1000
— Cilindro graduato da cc 25
— Pipette tarate da cc 1, 2, 5, 20
— Capsula di vetro da cc 100
— Imbuti separatori cilindrici da cc 150 con tappo smerigliato
— Bagnomaria
— Provette con tappo smerigliato
— Spettrofotometro (lettura a λ 475 mμ)
— Vaschette di cm 1 di luce con coperchietto, per spettrofotometro

*) Il reattivo stannoso riduce il Mo fino alla forma pentavalente del complesso Mo-tiocianato. L'aggiunta di nitrato impedisce una ulteriore riduzione.

Reagenti.

A) Generali: acido cloridrico concentrato puro

B) Speciali:

— Cloruro ferrico: sciogliere g 4.9 di $FeCl_3 . 6 H_2O$ con H_2O dist. in palloncino e portare al volume di 100 cc.

— Nitrato sodico: sciogliere g 42.5 di $NaNO_3$ con H_2O dist. in palloncino e portare al volume di 100 cc.

— Tiocianato d'ammonio: sciogliere g 100 di NH_4SCN con H_2O dist. in pallone e portare al volume di 1000 cc.

— Cloruro stannoso: sciogliere g 20 di $SnCl_2$ purissimo con cc 20 di HCl conc. purissimo in palloncino da cc 200, su bagnomaria molto caldo, portare a cc 200 con H_2O dist. — Questa soluzione va preparata di volta in volta poco prima dell'uso.

— Etere isopropilico: va purificato di volta in volta poco prima dell'uso nel seguente modo: in un imbuto separatore versare etere isopropilico nella quantità necessaria per le determinazioni; aggiungere una miscela, costituita da 1/3 della soluzione di cloruro stannoso 1/3 della soluzione di tiocianato e 1/3 di acqua distillata, nella quantità di 1/10 del volume dell'etere isopropilico; sbattere energicamente; lasciare separare le due fasi, eliminare la fase acquosa (ipofase).

— Soluzione madre di molibdeno: sciogliere g 0.150 di MoO_3 purissima in cc 10 di NaOH *0.1 N*, acidificare con HCl, portare a cc 1000 con H_2O dist. — Questa soluzione contiene Mo 100 ppm (ossia: Mo 100 γ/cc).

Procedimento: Portare in un imbuto separatore cilindrico, da 150 cc con tappo di vetro smerigliato, cc 100 (g 2 di sostanza secca) dell'estratto preparato come descritto precedentemente (Vedere a pag. 25). Aggiungere nell'ordine e sbattere dopo ogni aggiunta: cc 1 della soluzione di cloruro ferrico, cc 1 della soluzione di nitrato sodico, cc 5 della soluzione di tiocianato, cc5 della soluzione stannosa. Aggiungere cc 5.0 di etere isopropilico purificato; sbattere a mano per 100 volte. Lasciare in riposo qualche minuto finchè spariscono le bollicine d'aria. Aggiungere ancora cc 5.0 di etere isopropilico purificato; sbattere a mano per 100 volte. Lasciar separare i due strati liquidi; eliminare la fase acquosa (ipofase). La fase eterea va versata in un piccolo recipiente (una provetta, o altro) con tappo di vetro smerigliato in attesa della lettura spettrofotometrica.

Il fondo scala (100) dello spettrofotometro viene fissato con l'etere isopropilico purificato e va continuamente controllato.

Travasare nelle vaschette dello spettrofotometro e coprire. Leggere la trasparenza percentuale a λ 475 mμ *).

Riferire la lettura fotometrica, corretta eventualmente del valore della prova in bianco, alla curva di taratura previamente preparata.

Riportare a Mo ppm di sostanza secca.

Costruzione della curva di taratura. Dalla soluzione madre (contiene Mo 100 ppm) preparare una soluzione di passaggio prelevando cc 20.0 e portando a cc 1000 con H_2O distillata. Questa soluzione (soluzione B) contiene Mo 2 ppm.

Determinare dieci punti di curva con concentrazioni di Mo ppm 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20. Dalla soluzione B prelevare con pipette di precisione cc 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 9.0, 10.0 versandoli in dieci imbuti separatori graduati. Aggiungere cc 5 di HCl conc. e portare al volume di cc 100 con H_2O dist. (oppure portare a cc 100 in palloncini tarati e passare poi le soluzioni negli imbuti separatori). Il punto zero della curva (fondo scala: lettura 100) va eseguito con l'etere isopropilico purificato. Va sempre eseguita una prova in bianco che deve essere ripetuta ogniqualvolta viene cambiata la partita di qualche reattivo. Procedere quindi all'aggiunta dei reattivi, allo sviluppo e all'estrazione del colore come è indicato precedentemente.

Riportare su coordinate le varie concentrazioni e le corrispondenti letture fotometriche.

Precauzioni. Vedere il capitolo «*Precauzioni generali per la determinazione dei microelementi*».

Bibliografia.

— EVANS, H. J. ET AL., *Anal. Chem.*, 22, 1568, 1950
— HAMENCE, J. H., *Analyst*, 65, 152, 1940
— PIPER, C. S., BECKWITH, R. S., *Proc. Spec. Conf. in Agr., Australia*, 144, 1949
— PURVIS, E. R., PETERSON, N. K., *Soil Sci.*, 81, 223, 1956

Altri metodi. Colorimetria con ditiol secondo Piper e Beckwith (1948)

Bibliografia.

— PIPER, C. S., BECKWITH, R. S., *J. Soc. Chem. Ind.*, 67, 374, 1948

---

*) Nella esecuzione delle letture fotometriche abbiamo usato lo spettrofotometro di Beckmann Mod. DU.

Determinazione per fotometria di fiamma.

Principio. Gli ioni K eccitati a una adatta temperatura emettono radiazioni luminose di specifica lunghezza d'onda. L'intensità della radiazione emessa è proporzionale alla quantità di ioni K eccitati.

La soluzione contenente il potassio polverizzata (con un «atomizzatore») e bruciata (in un «bruciatore» con fiamma: o ossidrica (idrogeno + ossigeno), o ossiacetilenica (acetilene + ossigeno), o di gas di città (gas + aria), o di gas di benzina (benzina + aria, ecc.). Le radiazioni luminose emesse dalla fiamma vengono selezionate da un adatto filtro di luce oppure da un monocromatore. La radiazione così isolata investe una cellula fotoelettrica e genera una corrente che viene misurata da un galvanometro inserito nel circuito fotoelettrico. La corrente fotoelettrica generata è proporzionale alla intensità della radiazione e perciò è proporzionale anche alla quantità di ioni K presenti nella soluzione.

Interferenze. Le interferenze possono essere dovute alla presenza nella fiamma di altri elementi: a) che emettono radiazioni vicine a quelle del K; b) che assorbono le radiazioni emesse dal K. Le interferenze maggiori e più comuni sono dovute al sodio (azione deprimente), al fosforo (azione deprimente), al calcio (azione esaltante). Per attenuare o correggere o eliminare tali interferenze sono stati proposti diversi procedimenti: separazione preventiva per via chimica degli ioni interferenti; arricchimento della soluzione; uso di uno standard interno, normalmente al litio; correzione dei dati in funzione delle concentrazioni ioniche presenti. Nel caso delle ceneri dei vegetali il sodio e il fosforo, nelle concentrazioni normalmente presenti, non interferiscono seriamente sulla determinazione del potassio. Il calcio invece più spesso può essere presente in quantità tali da provocare dei dati sensibilmente più elevati del reale. Per il calcio si attua perciò preventivamente la eliminazione per precipitazione con ossalato.

Occorre che le condizioni di emissione della fiamma (pressione del gas conbustibile, pressione dell'aria o del gas comburente) siano mantenute costanti e controllate.

Materiali.

— Recipienti di politene
— Pipette tarate da cc 1, 2, 5, 10, 20

— Pipette graduate da cc 5
— Matracci sferici con fondo piano (palloncini) tarati da cc 100
— Cilindri graduati da cc 50
— Bagnomaria
— Centrifuga con provettoni da cc 100
— Fotometro di fiamma a filtro a interferenza. Oppure: Fotometro di fiamma con monocromatore.
— Vaschette per fotometro di fiamma

Reagenti.

A) Generali: indicatore al metilarancio, ossalato d'ammonio, ammoniaca concentrata, ammoniaca diluita, acido cloridrico diluito.

B) Speciali:

— Soluzione madre di potassio: sciogliere g 9.5347 di KCl (purissimo, seccato in stufa a 110°) in cc 1000 di H_2O. Questa soluzione contiene K 5000 ppm (ossia: K 5000 γ/cc). Mantenere ben chiuso in recipiente di politene.*)
— Acqua distillata o su Pyrex o su rame, tenere in bottiglie di politene.

Procedimento. Pipettare cc 20 della soluzione proveniente dall'attacco nitro perclorico (pari a g 0.4 di sostanza secca) in palloncino tarato a cc 100. Aggiungere qualche goccia di indicatore al metilarancio. Aggiungere ammoniaca dapprima concentrata e poi diluita fino a reazione leggermente alcalina (viraggio al giallo). Scaldare il palloncino su bagnomaria bollente. Aggiungere a caldo cc 5 della soluzione di ossalato d'ammonio preventivamente scaldata. Lasciare su bagnomaria bollente per 10'-15'. Raffreddare a temperatura ambiente, lasciare a riposo per 10-12 ore. Portare con H_2O al volume di cc 100 (cc 100 della soluzione sono pari a g 0.4 di sostanza secca). Mescolare bene. Separare il precipitato per centrifugazione (o anche per filtrazione o per decantazione). Su una piccola porzione della soluzione, versata in una vaschetta del fotometro, viene eseguita la fotometria di fiamma. Prima di effettuare la lettura fotometrica attendere qualche po' affinchè l'atomizzatore si sia «ripulito» con la soluzione sottoposta ad esame. A seconda delle concentrazioni presenti deve essere usata una o l'altra delle

*) Molte Ditte forniscono soluzioni controllate alla fiamma per la esecuzione delle soluzioni campione per fotometria di fiamma.

tre scale di taratura. Conviene prima usare la più alta (100 ppm) e poi eventualmente la più adatta delle altre due.

Ogniqualvolta devono essere eseguite delle determinazioni è necessario controllare l'inizio (con H_2O) e il fondo (con l'adatta soluzione campione) della scala.

Costruzione delle curve di taratura. Dalla soluzione madre (contiene K 5000 ppm) preparare una soluzione di passaggio prelevando cc 20.0 e portando a cc 1000 con H_2O. Tenere in recipienti di politene. La soluzione di passaggio contiene K 100 ppm (ossia: K 100 γ/cc).

Preparare tre curve di taratura:

1ª curva: K da 0 a 100 ppm.

Prelevare, con pipette di precisione, cc 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 20 della soluzione madre e versarli in otto palloni tarati da cc 1000. Portare al volume di cc 1000 con H_2O.

Si ottengono così le soluzioni contenenti K ppm: 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 100.

Fissare l'inizio della scala (zero) con H_2O e il fondo scala (100) con la soluzione 100 ppm *). Riportare su coordinate le varie concentrazioni e le corrispondenti letture.

2ª curva: K da 0 a 50 ppm.

Prelevare, con pipette di precisione, cc 1, 2, 4, 6, 8, 10 della soluzione madre e versarli in sei palloni tarati da cc 1000. Portare al volume di cc 1000 con H_2O. Si ottengono così le soluzioni contenenti K ppm: 5, 10, 20, 30, 40, 50.

Fissare l'inizio scala (zero) con H_2O e il fondo scala (100) con la soluzione 50 ppm *). Procedere come sopra.

3ª curva: K da 0 a 10 ppm.

Prelevare, con pipetta di precisione, cc 1, 2, 4, 6, 8, 10 della soluzione di passaggio e versarli in sei palloncini tarati da cc 100. Portare al volume di cc 100 con H_2O. Si ottengono così le solu-

---

*) Usando il fotometro di fiamma della Ditta Lange di Berlino Mod. V con filtri a interferenza: campo di sensibilità: 1; pressione dell'aria: Kg 0.5; pressione del gas: cm 4 di acqua, con stabilizzatore Lange; filtro a interferenza per K; azzerramento: manovrando la manopola dell'azzeratore elettrico; fondo scala: manovrando le due manopole del potenziometro.

Il fotometro di Lange è fornito degli accessori che permettono l'esecuzione della compensazione col metodo dello standard interno al litio. Dà inoltre la possibilità di aumentare la sensibilità di lettura inserendo nel circuito fotoelettrico un adatto galvanometro a riflessione di grande precisione e di alta sensibilità (Multiflex Mod. MG 3).

zioni contenenti K ppm: 1, 2, 4, 6, 8, 10. Fissare l'inizio scala (zero) con H_2O e il fondo scala (100) con la soluzione 10 ppm **). Procedere come sopra.

Altri metodi. Separazione come cobaltinitrito di potassio e argento e successiva cerimetria secondo Ismail e Harwood (1937) o colorimetria del Co secondo Reed et al. (1944) o colorimetria del NO_2.

Bibliografia.

— ISMAIL, A. M., HARWOOD, H. F., *Analyst*, 62, 443, 1937
— REED, J. F., MEHLICH, A., PILAND, J. R., *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 9, 56, 1944

RAME

Determinazione colorimetrica con dietilditiocarbammato con l'impiego di acido etilendiamminotetracetico (EDTA) secondo la tecnica di Cheng e Bray (1953).

Principio. Il rame forma col dietilditiocarbammato sodico un composto chelato colloidale di color bruno giallastro. Se la concentrazione degli ioni Cu è troppo alta, il colloide è tanto concentrato da far apparire torbida la soluzione. Il colore può venire estratto da vari composti organici (cloroformio, tetracloruro di carbonio, alcol amilico, acetato di amile, bromobenzene) per eliminare certe interferenze ed aumentare la sensibilità. La reazione segue la legge di Beer fino a 50 γ di Cu. Il colore estratto è stabile almeno per due ore. Il colore affievolisce se esposto alla luce diffusa diretta.

Interferenze. Il dietilditiocarbammato sodico non è un reagente specifico per il Cu. Gli ioni di molti metalli reagiscono col dietilditiocarbammato dando composti incolori (con Zn, Mg, Ag, Pb, Sn, Cd) che non disturbano il procedimento colorimetrico, oppure composti di varie colorazioni (con Fe(ico), Mn, Ni, Co, Bi, ecc) che interferirebbero decisamente sulle letture colorimetriche. Queste interferenze possono venire eliminate in vari modi (Fe con citrato, con pirofosfato, o con ammoniaca; Ni per precipitazione con dimetilgliossima e filtrazione; il Co con dimetilgliossima: il

**) Usare le stesse condizioni di lavoro citate nella nota precedente meno la sensibilità che va aumentata spostando la apposita manopola al campo 2.

composto rosso-arancio non viene estratto dai solventi organici che estraggono il dietilditiocarbammato di Cu; il Mn dà un colore che si elimina da solo dopo 1-2 ore perchè non è stabile; ecc.).

Queste interferenze vengono eliminate (meno quella dovuta al Bi il quale però normalmente è presente, nelle ceneri delle piante, in quantità trascurabili) secondo la tecnica di Cheng e Bray con l'uso di una miscela complessante di versenato-citrato a pH da 7 a 10.

A un pH neutro-alcalino (pH 7-10) diversi altri metalli, oltre il rame, formano dei complessi col versenato (acido etilen-diammino-tetracetico). Il Cu però è l'unico metallo che, chelato dal versenato, può tuttavia venir «sequestrato» dal dietilditiocarbammato per formare con esso un complesso più stabile. Il colore del complesso carbammato-Cu viene separato dagli altri colori presenti nella soluzione mediante estrazione con solvente organico. Usando il tetracloruro di carbonio la separazione è più lenta, tuttavia è più completa e più sicura.

Materiali.

— Bidistillatore costruito completamente in vetro Pyrex
— Pipette tarate da cc 1, 2, 5, 10, 25
— Pipette graduate da cc 5
— Pipette a bolla tarate da cc 5
— Matracci sferici a fondo piano (palloncini) tarati da cc 50, 100, 500, 1000
— Imbuti separatori cilindrici graduati da cc 100 con tappo smerigliato
— Provette con tappo smerigliato
— Spettrofotometro (lettura a λ 500 mμ) *)
— Vaschette di cm 1 di luce, con coperchietto, per spettrofotometro

Reagenti.

A) Generali: ammoniaca concentrata pura

B) Speciali:

— Dietilditiocarbammato sodico: sciogliere g 1.0 di dietilditiocarbammato sodico ($(C_2H_5)_2NCSSNa \cdot 2\ H_2O$) in H_2O ridistillata su vetro e portare a cc 100 con H_2O. Filtrare se necessario. Tenere in bottiglia scura. Non dura più di un mese

*) Per l'esecuzione delle letture fotometriche abbiamo usato lo spettrofotometro Beckman Mod. DU.

— Miscela di versenato-citrato: sciogliere a caldo su bagnomaria g 20 di citrato d'ammonio ($HOCCOOH\ (CH_2COONH_4)_2 . H_2O$) e g 5 di versenato bisodico (sale bisodico dell'acido etilendiamminotetracetico) $[CH_2N\ (CH_2COOH)\ CH_2COONa]_2 . 2\ H_2O$) in cc 100 di H_2O ridistillata su vetro
— Tetracloruro di carbonio, puro per analisi *)
— Soluzione madre di rame: sciogliere g 3.930 di solfato di rame ($CuSO_4 . 5\ H_2O$) puro in H_2O ridistillata su vetro, aggiungere cc 5 di H_2SO_4 conc. purissimo. Portare al volume di cc 1000 con H_2O ridistillata su vetro. Questa soluzione contiene Cu 1000 ppm (ossia: Cu 1000 γ/cc).

Procedimento. La cenere, ottenuta da g 5 di sostanza secca operando come è stato descritto a pag. 21, vien ripresa con cc 5 di acido cloridrico diluito caldo. Diluire con poca H_2O calda e filtrare su piccolo imbuto con carta da filtro Schleicher e Schüll 589/2 (o altra corrispondente), previamente lavata con acido cloridrico caldo, in un palloncino tarato da cc 50. Lavare il residuo sul filtro con piccole porzioni di H_2O calda. Raffreddare, portare al volume di cc 50 con H_2O (cc 50 della soluzione sono pari a g 5 di sostanza secca).

Prelevare cc 25 (= g 2.5 di sostanza secca) **) e portarli in un imbuto separatore da cc 100 cilindrico, con tappo di vetro smerigliato. Aggiungere cc 10 della miscela versenato-citrato e cc 2 di ammoniaca conc. (alla tocca con cartina di tornasole il pH deve risultare decisamente alcalino). Mescolare. Aggiungere cc 1 della soluzione di dietilditiocarbammato. Mescolare. Aggiungere cc 10 di tetracloruro di carbonio, sbattere bene per 2', lasciar separare le due fasi liquide. Separare il tetracloruro (ipofase) raccogliendolo in una provetta con tappo smerigliato. Aggiungere nell'imbuto separatore altri cc 5.0 di tetracloruro, sbattere bene per 1', lasciar separare le due fasi. Separare il tetracloruro (ipofase) riunendolo al tetracloruro della prima estrazione.

Due estrazioni sono normalmente sufficienti ad estrarre tutto il colore della fase acquosa; altrimenti eseguire una terza estrazione con altri cc 5.0 di tetracloruro e procedere come per la seconda estrazione. In questo caso, per i successivi conteggi di ri-

---

*) Il prodotto tecnico può essere purificato: sbattere con H_2SO_4, lavare con H_2O, seccare con NaOH, distillare.

**) La quantità sottoposta all'estrazione non deve contenere di più di γ 50 di Cu.

porto a ppm, tener nota della quantità di tetracloruro usata per l'estrazione.

Travasare nelle vaschette dello spettrofotometro. Coprire le vaschette. Leggere il valore della trasparenza percentuale a λ 500 mμ.

Dopo aver sottratto il valore della trasparenza percentuale della prova in bianco (ottenuta con tutti i reattivi e con le stesse operazioni usate per la preparazione della soluzione in esame; deve essere eseguita ogni qualvolta viene cambiata la partita di qualche reattivo) il valore finale viene riferito a una curva di taratura previamente preparata. Riportare a Cu ppm di sostanza secca.

Costruzione della curva di taratura. Con la soluzione madre (contiene Cu 1000 ppm) preparare una soluzione di passaggio prelevando cc 10.0, aggiungendovi cc 5 di H_2SO_4 concentrato (serve a stabilizzare la soluzione) e portando a cc 1000 con H_2O bidistillata. Questa soluzione (soluzione B) contiene Cu 10 ppm (ossia: Cu 10 γ/cc).

Determinare sei punti di curva con concentrazioni di Cu ppm 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0. Dalla soluzione B prelevare con pipette di precisione cc 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 e versarli in sei palloncini tarati da cc 100. Portare al volume di cc 100 con H_2O bidistillata. Da ogni palloncino prelevare cc 25 e portarli in imbuto separatore. Procedere quindi all'aggiunta dei reattivi, allo sviluppo e all'estrazione del colore, alla lettura spettrofotometrica come è indicato precedentemente.

Il fondo scala (100), fissato con tetracloruro di carbonio, va continuamente controllato.

Precauzioni. Usare H_2O ridistillata su vetro Pyrex: l'H_2O distillata, essendo normalmente distillata su rame, contiene sempre forti quantità di ioni di rame. Lavare tutta la vetreria con HCl a caldo e sciacquarla a fondo con H_2O bidistillata.

Bibliografia.

— CHENG, K. L., BRAY, R. H., *Anal. Chem.*, 25, 655, 1953

Altri metodi. Colorimetria con ditizione secondo Morrison e Paige (1946)

Bibliografia.

— MORRISON, S. L., PAIGE, H. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18, 211, 1946

Determinazione gravimetrica come SiO_2.

Principio. L'acido perclorico scioglie la silice formando acidi silicici che sono precipitati come silice parzialmente disidrata durante l'evaporazione. La calcinazione completa la disidratazione della silice che viene poi pesata. La silice ottenuta mediante insolubilizzazione e disidratazione con acido perclorico è molto più pura di quella ottenuta con altri acidi data la completa solubilità di quasi tutti i perclorati.

Interferenze. Le vetrerie, l'acqua distillata e i reagenti possono cedere piccole quantità di silice. La silice precipitando può occludere diversi ioni. L'H_2O distillata, se necessario, può essere desilicizzata mediante passaggio su resine anioniche. Usare vetro Pyrex e impiegare la minor quantità possibile di vetreria. Normalmente la silice ottenuta dopo l'attacco nitro-perclorico occlude solamente tracce trascurabili di altri elementi. Se vi è dubbio che possa essere inquinata da impurità, queste possono essere pesate come residuo ottenuto attaccando la silice con acido fluoridrico e volatilizzandola come tetrafluoruro di Si. La silice è data allora per differenza come «perdita alla volatilizzazione».

Materiali.

— Stufetta ad acqua per essiccamento residui
— Crogiolo di platino con coperchio di platino
— Becchi a gas con sostegni ecc.
— Soffieria
— Pinze per crogiolo
— Essiccatore di Scheibler con sostegni per crogioli
— Bilancia analitica

Reagenti.

Vedi «*Mineralizzazione per via umida con miscela nitro-perclorica*» a pag. 25.

Procedimento. Portato a termine l'attacco nitro-perclorico viene separata la silice come è stato descritto a pag. 25. Il filtro con la silice viene seccato in stufa a 100°-105° C. Staccare dal filtro il precipitato. Incenerire il filtro in crogiolo di platino previamente ta-

rato. Aggiungere il precipitato e coprire il crogiolo. Calcinare prima a piccola fiamma poi a 1200° C. Raffreddare in essiccatore. Pesare. Ripetere la calcinazione e la pesata fino a peso costante. Togliere la tara del crogiolo. Riportare il dato (SiO_2) a 100 di sostanza secca.

Precauzioni. Per l'uso dell'acido perclorico vedasi al capitolo «*Mineralizzazione per via umida*». Lavare perfettamente il filtro per evitare deflagrazioni, durante la calcinazione, dovute alla presenza di acido perclorico.

Bibliografia.

— KRIEGER, K. A., LUKENS, H. S., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 8, 118, 1936 (per la calcinazione)

Altri metodi. Gravimetria dopo insolubilizzazione con acido cloridrico o con acido solforico. Colorimetria del complesso silicomolibdico. Colorimetria del complesso silicomolibdico previa riduzione a blu di molibdeno silicato (ceruleomolibdimetria).

Bibliografia.

— BOLTZ, D. F., MELLON, M. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 19, 873, 1947
— CASE, O. P., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 16, 309, 1944
— VISINTIN, B., GANDOLFO, N., *Ann. Chim. Applicata*, 31, 509, 1941
— CARLSON, A. B., BANKS, C. V., *Anal. Chem.*, 24, 472, 1952

SODIO

Determinazione per fotometria di fiamma.

Principio. Vedasi «*Potassio*».

Interferenze. Vedasi «*Potassio*». Il K non interferisce. Il Ca va eliminato come è indicato per il potassio. La stessa soluzione usata per la fotometria di fiamma del potassio è adatta per il sodio.

Materiali. Vedasi «*Potassio*».
— Fotometro di fiamma a filtro di interferenza: filtro per Na *).
  Oppure: fotometro di fiamma con monocromatore; λ 589 mμ
— Vaschette per fotometro di fiamma
— Recipienti di politene

*) Vedere nota a pag. 53.

Reagenti.

A) Generali: Vedasi «*Potassio*»

B) Speciali:

— Soluzione madre di sodio. Sciogliere g 2.5418 di NaCl (purissimo e seccato in stufa a 110°C) in H_2O e portare al volume di cc 1000 con H_2O. Questa soluzione contiene Na 1000 ppm (ossia: Na 1000 γ/cc). Tenere in recipiente di politene *)

— Acqua distillata su vetro Pyrex o su rame. Tenere in bottiglia di politene.

Procedimento. Vedasi «*Potassio*».

Costruzione della curva di taratura. Con la soluzione madre (contiene Na 1000 ppm) preparare una soluzione di passaggio (soluzione B) prelevando cc 100 e portando a cc 1000 con H_2O. Tenere in recipienti di politene. La soluzione B contiene Na 100 ppm (ossia: Na 100 γ/cc).

Preparare due curve di taratura.

1ª curva: Na da 0 a 50 ppm.

Prelevare con pipette di precisione cc 2.50, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 della soluzione B e versarli in sei palloncini tarati da cc 50. Portare con H_2O al volume di cc 50. Si ottengono così le soluzioni contenenti Na ppm: 5, 10, 20, 30, 40, 50. Fissare l'inizio della scala (zero) con H_2O e il fondo della scala (100) con la soluzione di Na 50 ppm. Riportare su coordinate le varie concentrazioni e le corrispondenti letture fotometriche.

2ª curva: Na da 0 a 10 ppm.

Prelevare con pipette di precisione cc 0.50, 1.0, 1.50, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 della soluzione B e versarli in sette palloncini tarati da cc 50. Si ottengono così le soluzioni contenenti Na ppm: 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10. Fissare l'inizio della scala (zero) con H_2O e il fondo della scala (100) con la soluzione di Na 10 ppm. Riportare su coordinate le varie concentrazioni e le corrispondenti letture fotometriche.

Altri metodi. Precipitazione come acetato triplo di sodio-zinco-uranile e determinazione per gravimetria secondo Broadfoot e

*) Molte Ditte forniscono soluzioni controllate alla fiamma per l'esecuzione delle «soluzioni campione» per fotometria di fiamma.

Browning (1941), o per colorimetria secondo Arnold e Pary (1943), o per sedimetria secondo Campanile e Morani (1941).

Bibliografia.

— BROADFOOT, W. M., BROWNING, G. M., *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 24, 916, 1941
— ARNOLD, E. A., PRAY, A. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 294, 1943
— CAMPANILE, S., MORANI, V., *Concimi e concimazioni*, 6, 87, 1941

ZINCO

Determinazione colorimetrica con ditizone secondo il metodo di Cowling e Miller (1941) riportato nei Metodi Ufficiali dell'A. O. A. C. (1950).

Principio. Lo zinco in ambiente leggermente alcalino reagisce col ditizone formando un complesso colorato (ditizonato di Zn di color rosso) che segue la legge di Beer nelle quantità da 1 a 30 γ di Zn.

Interferenze. Oltre che lo zinco molti altri metalli reagiscono col ditizone formando dei complessi colorati (ditizonati). Sia il ditizone che i ditizonati sono prontamente solubili in cloroformio o in tetracloruro di carbonio e praticamente insolubili in acqua. Il pH di formazione dei complessi varia coi diversi metalli: a pH da 8 a 10 sono «complessati» Cu, Zn, Co, Ni, Pb *). È perciò possibile effettuare, con adatti spostamenti di pH della fase acquosa, una estrazione selettiva dei metalli.

Nel procedimento descritto la separazione dello Zn viene effettuata mediante tre operazioni.

1) La soluzione acquosa delle ceneri viene trattata con la soluzione di ditizone in CCl_4: si formano i ditizonati di vari metalli che passano così nella fase di CCl_4. Viene eliminata la fase acquosa privata dei metalli «complessati» dal ditizone.

2) L'estratto ditizonico è sbattuto con HCl *0.02 N* che estrae lo zinco e altri metalli e lascia il Cu nella fase ditizonica di CCl_4 che viene eliminata.

3) Il pH della fase acquosa è portato al valore di 8.5-9.0 per aggiunta di una soluzione tampone ammoniaca-citrato d'ammonio

*) Per le reazioni del ditizone vedasi: WELCHER, F. J.: Organic analytical reagents. Vol. 3, *Van Nostrand Co., Inc., New York*, 1947. E anche: SANDELL op. cit. in «*Testi di consultazione*».

contenente dietilditiocarbammato di sodio. Questo composto forma complessi con tutti i metalli presenti eccettuato lo zinco che può essere di nuovo estratto con ditizone. Viene eliminata la fase acquosa.

Il colore dell'estratto ditizonico viene misurato allo spettrofotometro senza eliminare l'eccesso di ditizone («mixed-color method»).

Materiali.

— Distillatore in vetro Pyrex
— Pipette tarate da cc 5, 10, 20, 30, 40, 50
— Pipette graduate da cc 5
— Matracci sferici a fondo piano (palloncini) tarati da cc 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000 in vetro Pyrex
— Imbuti separatori sferici con tappo di vetro da cc 2000 in vetro Pyrex
— Imbuti separatori cilindrici con tappo di vetro da cc 150 in vetro Pyrex
— Imbuti di vetro per filtrazioni
— Bicchieri da cc 100 di forma alta in vetro Pyrex
— Provette con tappo di vetro in vetro Pyrex
— Bagnomaria
— Bagno di sabbia
— Bilancia analitica
— Spettrofotometro (lettura a λ 530 mμ). Oppure: elettrofotometro con filtro verde con trasparenza massima a 530 mμ *)
— Vaschette di cm 1 di luce, con coperchietto, per spettrofotometro. Oppure: adatte vaschette per elettrofotometro

Reagenti.

Tutti i reagenti vanno purificati e mantenuti in recipienti di vetro Pyrex con tappo di vetro.

— Acqua ridistillata in distillatore di vetro Pyrex
— Ammoniaca *1 N* **). Distillare ammoniaca pura con distillatore di vetro Pyrex raccogliendola in H_2O ridist. Diluire alla concentrazione voluta

---

*) Nella esecuzione delle letture fotometriche abbiamo usato lo spettrofotometro di Beckman Mod. DU.

**) L'HCl conc. e l'NH_4OH conc. puri, venduti dalle Ditte con garanzia della purezza, possono normalmente essere usati senza ulteriori purificazioni. È bene però controllare la purezza con prove in bianco.

— Ammoniaca *0.02 N*. Diluire cc 40 di ammoniaca *1 N* al volume di cc 2000 con H_2O bidist.

— Acido cloridrico *1 N*. Da una soluzione di HCl, contenuta in un recipiente di vetro, spostare l'HCl in forma gasosa aggiungendo lentamente H_2SO_4 per mezzo di un imbuto che pesca nella soluzione cloridrica. L'HCl spostato viene fatto assorbire da H_2O bidist. Diluire alla concentrazione voluta. Cc 150 di H_2SO_4 conc. e cc 150 di HCl conc. occorrono per ottenere cc 1000 di soluzione di HCl avente una normalità più elevata di 1

— Acido cloridrico *0.02 N*. Prelevare cc 40 di HCl *1 N* e portarli al volume di cc 2000 con H_2O bidist.

— Indicatore al rosso di metile (Vedasi a pag. 8)

— Tetracloruro di carbonio. CCl_4. Usare reagente purissimo *)

— Soluzione di ditizone in tetracloruro di carbonio. Sciogliere g 0.10 di ditizone (difeniltiocarbazone: $C_6H_5NHNHCSN:NC_6H_5$) in cc 250 di CCl_4 (scaldare debolmente per accelerare lo scioglimento) in un imbuto separatore della capacità di cc 2000. Aggiungere cc 1000 di NH_4OH *0.02 N*. Sbattere. Il ditizone passa nella fase acquosa ammoniacale. Lasciar separare le due fasi. Eliminare la fase CCl_4 (ipofase). Estrarre la soluzione ammoniacale di ditizione con porzioni di cc 50 di CCl_4 finchè il CCl_4 appare verde deciso. Eliminare le fasi di CCl_4 di ogni estrazione **). Aggiungere cc 250 di CCl_4 e cc 22.5 di HCl *1 N*. Sbattere. Il ditizone passa nel CCl_4. Separare le due fasi ed eliminare la fase acquosa (epifase). Diluire la soluzione CCl_4 di ditizone a cc 1000 con CCl_4. Mantenere al buio e in luogo fresco

— Soluzione *0.5 M* di citrato d'ammonio. Sciogliere g 113.0 di citrato biammonico ($HOCCOOH\ (CH_2COONH_4)_2 . H_2O$) in cc 1000 di H_2O bidist. Portare in imbuto separatore con tappo di vetro da cc 2000. Aggiungere ammoniaca fino a raggiungere il pH 8.5 - 8.7 (cc 40-42). Aggiungere una quantità in eccesso della soluzione di ditizone: l'eccesso è denunciato da una colorazione giallo-arancio della fase acquosa dopo sbattimento e separazione delle fasi. Estrarre con porzioni di cc 100 di CCl_4 finchè l'estratto è perfettamente verde. Eliminare le fasi di CCl_4. Mantenere la fase acquosa in recipiente di vetro Pyrex

---

*) Usando CCl_4 reagente tecnico necessita la purificazione: seccare con $CaCl_2$ e distillare in presenza di una piccola quantità di CaO.

**) Il CCl_4 già usato può essere purificato distillandolo in presenza di Na OH (1 + 100) con una piccola quantità di $Na_2S_2O_3$. Seccare con $CaCl_2$ e ridistillare, frazionando, in presenza di una piccola quantità di CaO.

— Soluzione 0.25 % di dietilditiocarbammato sodico (sale sodico dell'acido dietilditiocarbammico: $(C_2H_5)_2NCSSNa$). Sciogliere g 0.25 di dietilditiocarbammato sodico in H_2O bidist. portando al volume di cc 100 con H_2O bidist. Preparare di volta in volta
— Soluzione madre di zinco. Pesare g 0.250 di Zn metallo puro e porli in un palloncino di vetro Pyrex tarato da cc 250. Aggiungere circa cc 50 di H_2O bidist. e cc 1 di H_2SO_4 purissimo. Scaldare a bagnomaria fino a completo scioglimento del metallo. Raffreddare. Portare al volume di cc 250 con H_2O bidist. Mantenere in recipiente di vetro Pyrex. Questa soluzione contiene Zn 1000 ppm (ossia: Zn 1000 γ/cc)
— Soluzione A: miscelare cc 500 della soluzione *0.5 M* di citrato ammonico e cc 70 di ammoniaca *1 N* e portarli al volume di cc 2000 con H_2O bidist.
— Soluzione B: miscelare cc 500 della soluzione *0.5 M* di citrato ammonico e cc 150 di ammoniaca *1 N* e portarli al volume di cc 2250 con H_2O bidist. Al momento dell'uso preparare una miscela costituita da 9 parti di questa soluzione citrica-ammoniacale e 1 parte della soluzione di dietilditiocarbammato sodico appena preparata.

Procedimento. Trasferire in un bicchiere da cc 100 di forma alta la soluzione dell'attacco solfo-nitro-perclorico proveniente da g 2.5 di sostanza secca ed eseguito come è descritto a pag. 26. Portare a secco su bagnomaria. Scacciare l'H_2SO_4 su bagno di sabbia. Questa operazione va condotta cautamente, regolando opportunamente la temperatura del bagno, e va sorvegliata affinchè non si verifichino surriscaldamenti. Cessati i fumi di SO_3 togliere dal bagno e lasciar raffreddare. Riprendere con cc 5 di HCl *1 N* caldo, portare in palloncino tarato da cc 50 lavando accuratamente il bicchiere con H_2O bidist. calda. Raffreddare. Aggiungere qualche goccia di indicatore al rosso di metile. Neutralizzare con ammoniaca *1 N*. Aggiungere cc 2 di HCl *1 N* e portare al volume di cc 50 (= g 2.5 di sostanza secca) *). Da questa soluzione prelevare cc 10

*) La mineralizzazione può essere anche eseguita, convenientemente, per via secca. Incenerire in capsula di platino, e con le stesse modalità indicate a pag. 21, g 5.0 di sostanza secca finemente macinata. Inumidire le ceneri con un po' di H_2O e poi aggiungervi cc 10 di HCl *1 N*. Scaldare su bagnomaria. Aggiungere altri 5-10 cc di H_2O bollente. Filtrare su piccolo imbuto con carta da filtro Schleicher e Schüll 589/2 fascia bianca preventivamente lavata con HCl dil. a caldo e sciacquata a fondo con H_2O calda, in un palloncino tarato da cc 100. Lavare accuratamente la capsula e il filtro con H_2O calda. Raffreddare. Aggiungere al filtrato alcune gocce di indicatore al rosso di metile. Neutralizzare con ammoniaca *1 N*. Aggiungere cc 4 di HCl *1 N* e portare al volume di cc 100 (= g 5 di sostanza secca).

(non deve contenere più di 25 γ di Zn) e porli in un imbuto separatore da cc 150 con tappo di vetro *). Aggiungere cc 40 della soluzione A e cc 10 della soluzione ditizonica. Sbattere per 30". Lasciar separare le fasi. La fase acquosa (epifase) deve risultare colorata in arancione o in giallo-arancio: ciò indica eccesso di ditizone. Altrimenti, aggiungere ancora soluzione ditizonica, sbattere, lasciar separare le fasi e osservare il colore della fase acquosa. Continuare in questo modo finchè la fase acquosa assume un colore arancione o giallo-arancio. Con piccole scosse far cadere sul fondo il CCl_4 rimasto in superficie, quindi travasare la fase CCl_4 (ipofase) in un secondo imbuto separatore curando di far passare la maggior parte possibile di CCl_4 escludendo però *completamente* la soluzione acquosa. Con piccole porzioni di CCl_4 (1-2 cc) cercare di portare sul fondo l'estratto colorato di CCl_4 rimasto in superficie e quindi travasare il CCl_4 nel secondo imbuto separatore. Ripetere questa operazione di lavaggio finchè tutto il CCl_4 colorato passa nel secondo imbuto separatore. Aggiungere alla fase acquosa rimasta nel primo imbuto separatore cc 5 di CCl_4, sbattere per 30", lasciar separare le due fasi. La fase di CCl_4 deve risultare di color verde. Separare questa fase travasandola nel secondo imbuto separatore in aggiunta agli estratti di CCl_4 precedenti. Eseguire il lavaggio della superficie come è descritto prima. Se la fase di CCl_4 non risulta di color verde, dopo la sua separazione e il lavaggio della fase acquosa, allora deve essere eseguita una nuova estrazione con altri cc 5 di CCl_4. La colorazione verde della fase CCl_4 ci assicura che tutti i metalli estraibili con ditizone presenti nella soluzione in esame sono passati nella fase CCl_4. Eliminare la fase acquosa.

2) Nel secondo imbuto separatore contenente gli estratti di CCl_4 aggiungere cc 50 di HCl *0.02 N*. Sbattere per 90". Lasciar separare le fasi. Procedere come nella prima serie di operazioni separando la ipofase di CCl_4 (contiene il Cu e viene eliminata) e lavando la superficie con piccole porzioni di CCl_4. Continuare in questo modo finchè il CCl_4 aggiunto rimane di color verde. Separare bene le due fasi senza perdere *assolutamente* niente della fase acquosa (che contiene lo Zn): alla fine togliere il tappo dell'imbuto per lasciar evaporare le ultime tracce di CCl_4 rimaste sulla superficie acquosa.

**) Nel caso sia necessario prelevare più di 10 cc di soluzione occorrerà aggiungere cc 1 di ammoniaca purificata *0.2 N* per ogni 5 cc oltre i 10 cc.

3) Alla soluzione acquosa (cc 50 di HCl *0.02 N*) contenente lo Zn, rimasta nell'imbuto separatore, aggiungere cc 50 della soluzione B e cc 10 della soluzione di ditizone. Sbattere per 60". Lasciar separare le due fasi. Travasare la ipofase di CCl_4 (contenente il ditizonato di Zn) in una provetta a tappo di vetro eliminando i primi 1-2 cc (servono a «ripulire» il rubinetto e il gambo dell'imbuto separatore). Dalla soluzione ditizonica contenuta nella provetta pipettare cc 5.0 e versarli in un palloncino tarato da cc 25 portando a volume con CCl_4.

Eseguire la lettura spettrofotometrica (trasparenza %) in vaschette di cm 1 di luce a λ 530 mμ.

Proteggere dalla luce diretta la soluzione ditizonica. Non mantenere la soluzione esposta a lungo alla luce dello spettrofotometro. Eseguire la lettura fotometrica entro due ore dall'estrazione. Il fondo scala (100) va effettuato con CCl_4 e va ricontrollato di frequente.

La lettura fotometrica va eventualmente corretta della lettura fotometrica della prova in bianco. Riferire i dati di lettura alla curva di taratura. Riportare a Zn ppm di sostanza secca.

Costruzione della curva di taratura. Con la soluzione madre di Zn (contiene Zn 1000 ppm) preparare una soluzione di passaggio prelevando cc 10.0 e portandoli in un palloncino tarato al volume di cc 1000 con H_2O bidist. Questa soluzione di passaggio contiene Zn 10 ppm (ossia: Zn 10 γ/cc).

Determinare sette punti di curva con concentrazioni di Zn ppm: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3. Dalla soluzione di passaggio prelevare con pipette di precisione cc 0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0 e versarli in sette palloncini di vetro Pyrex tarati da cc 100. Aggiungere H_2O bidist. fino a portare tutte le soluzioni a circa cc 50. Aggiungere 1 goccia di indicatore al rosso di metile e ammoniaca *1 N* purificata fino a neutralità Quindi acidificare con cc 4 di HCl *1 N* e portare al volume di cc 100 con H_2O bidist. Procedere con le operazioni descritte precedentemente per le soluzioni da analizzare usando cc 10 di ciascuna soluzione. Riportare in coordinate le concentrazioni e le corrispondenti letture fotometriche.

Precauzioni. Gli inquinamenti sono estremamente facili a verificarsi: è necessario perciò porre in atto particolari attenzioni nell'uso dei reagenti, delle vetrerie e dei materiali di laboratorio. L'H_2O dist. va ridistillata su vetro Pyrex. I reagenti vanno purificati e controllati. Ad ogni cambiamento di una partita di qualche

reagente va rifatta una prova in bianco. Evitare assolutamente le vetrerie che possono cedere zinco usando, possibilmente, soltanto vetro Pyrex. Evitare il contatto con gomma e col grasso dei rubinetti degli imbuti separatori. Lavare tutta la vetreria occorrente con HCl dil. puro sciacquando a fondo con H_2O ridist. (meglio se il lavaggio è continuato con una soluzione di citrato sodico e ditizone).

Il ditizone e i ditizonati si decompongono rapidamente alla luce intensa. Le operazioni analitiche vanno perciò eseguite a luce diffusa non forte. Le soluzioni ditizoniche finali non devono essere esposte a lungo alla luce del fotometro.

Bibliografia.

— COWLING, H., MILLER, E. J., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 145, 1941
— ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS: Official methods of analysis. *A. O. A. C. Ed., Washington,* 7 th Ed., 1950

Altri metodi. Per colorimetria con di-β-naftiltiocarbazone secondo Cholak, Hubbard e Burkey (1943). Per colorimetria del ditizonato di zinco («mono-color method») secondo Shirley, Waldron, Jones e Benne (1948). Per polarografia secondo Walkley (1942). Per polarografia secondo Menzel e Jackson (1951).

Bibliografia.

— SHIRLEY, R. L., WALDRON, D. R., JONES, E. D., BENNE, E. J., *J. Assoc. Off. Agr. Chem.*, 31, 285,1948
— CHOLAK, J., HUBBARD, D. M., BURKEY, R. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 15, 754, 1943
— WALKLEY, A., *Aust. J. Expt. Biol. Med. Sci.*, 20, 139, 1942
— MENZEL, R. G., JACKSON, M. L., *Anal. Chem.*, 23, 1861, 1951

Cfr. in «*Testi di consultazione*»: A. O. A. C., Charlot e Bézier, Jackson, Piper, Sandell, Snell e Snell.

ZOLFO

Determinazione gravimetrica come solfato di bario.

Principio. Una soluzione diluita di cloruro di bario precipita lo zolfo (ione solforico) come solfato di bario insolubile. La precipitazione viene fatta in soluzione leggermente acidificata con acido cloridrico e a temperatura prossima a quella di ebollizione. Il precipitato viene separato per filtrazione, lavato, calcinato al rosso, e pesato come solfato di bario.

Interferenze. La silice e altre sostanze eventualmente in sospensione vengono eliminate in precedenza. Non devono essere presenti metalli in elevate concentrazioni giacchè possono venire occlusi nel precipitato di solfato di bario. Versando il cloruro di bario lentamente si evitano gli errori dovuti alla occlusione di cloruro di bario.

Materiali.

— Bicchieri da cc 250
— Pipette tarate da cc 2 e da cc 50
— Matracci sferici a fondo piano (palloncini) tarati da cc 100
— Cilindri graduati da cc 25
— Provette
— Spruzzetta per acqua distillata
— Crogioli filtranti di porcellana con setto filtrante di porosità minima (Royal Berlin A1)
— Becchi a gas con sostegni ecc.
— Bagnomaria
— Stufetta ad acqua per essiccamento residui
— Bilancia analitica

Reagenti.

A) Generali: indicatore alla fenolftaleina
B) Speciali:
— Soluzione di cloruro di bario: sciogliere g 10 di $BaCl_2 . 2H_2O$ in cc 100 di H_2O
— Acido cloridrico diluito 1:1 : diluire HCl concentrato con egual volume di H_2O
— Soluzione di idrato sodico al 10%: sciogliere g 10 di NaOH in cannelli o in gocce in cc 100 di H_2O

Procedimento. Dal filtrato dell'attacco nitro-perclorico (vedere a pag. 25) prelevare cc 50 (= g 1 di sostanza secca) e portarli in bicchiere. Aggiungere 2-3 gocce di indicatore alla fenolftaleina. Rendere il liquido leggermente alcalino (color rosa) con la soluzione di idrato sodico. Acidificare con cc 2 di acido cloridrico diluito 1:1 aggiungendolo lentamente. Filtrare se necessario. Portare il liquido all'ebollizione. Aggiungere a caldo, versando lentamente e rimescolando, cc 10 della soluzione di cloruro di bario bollente (scaldata in una provetta). Lasciar bollire per qualche minuto, tenere il bicchiere su bagnomaria ben caldo (80°-90°C) per due ore. Togliere dal bagnomaria, lasciar raffreddare. Lasciare a riposo per

10-12 ore. Filtrare decantando in crogiolo di porcellana con setto filtrante di porosità minima *) preventivamente calcinato e tarato. Lavare il precipitato sul filtro con H_2O calda fino a eliminazione dei cloruri (prova con soluzione di nitrato d'argento). Seccare il crogiolo col precipitato in stufa a 100°C. Calcinare, nello stesso crogiolo protetto dalla apposita capsula di arroventamento, a 800°-1000°C **) fino a peso costante (10-15 minuti).

Il peso di $BaSO_4$ moltiplicato per il fattore 0.343 dà la quantità di SO_3, oppure moltiplicato per il fattore 0.1347 dà la quantità di S presente nella soluzione. Riportare a 100 di sostanza secca.

Altri metodi. Turbidimetria del solfato di bario secondo Treon e Crutchfield (1942).

Bibliografia.

— TREON, J. F., CRUTCHFIELD, W. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 14, 119, 1942.

*) Vennero da noi impiegati i crogioli filtranti di porcellana Royal Berlin di porosità A 1.

La filtrazione può essere effettuata su carta da filtro Schleicher e Schüll 589/3 Fascia blu (o altra corrispondente). In tal caso l'incenerimento della carta da filtro e la calcinazione del precipitato devono essere eseguiti con le dovute precauzioni onde evitare perdite di zolfo per riduzione del solfato di bario (Cfr: Treadwell op. cit. in «Testi di consultazione).

**) A temperature più elevate (1400°) possono verificarsi perdite di zolfo per decomposizione del $BaSO_4$ in BaO e SO_3.